T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

BAZI METAL KSANTAT İNCE FİLMLERİN KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİYLE ELDESİ VE İNCELENMESİ

Tezi Hazırlayan
İ. Afşin KARİPER

Tezi Yöneten
Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Doktora Tezi

Eylül 2013
KAYSERİ

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

BAZI METAL KSANTAT İNCE FİLMLERİN KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİYLE ELDESİ VE İNCELENMESİ

Tezi Hazırlayan
İ. Afşin KARİPER

Tezi Yöneten
Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Doktora Tezi

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından FBT-05-34 kodlu proje ile desteklenmiştir

Eylül 2013
KAYSERİ

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde eld edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı v referans gösterdiğimi belirtirim.

Adı-Soyadı : İ. Afşin KARİPER

İmza :

YÖNERGEYE UYGUNLUK

''Bazı Metal Ksantat İnce Filmlerin Kimyasal Depolama Yöntemiyle Eldesi ve İncelenmesi'' adlı Doktora tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan
İ. Afşin KARİPER
İmza
.....

Danışman
Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN
İmza
.....

Kimya ABD Başkanı
Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN danışmanlığında **İ. Afşin KARİPER** tarafından hazırlanan **"Bazı Metal Ksantat İnce Filmlerin Kimyasal Depolama Yöntemiyle Eldesi ve İncelenmesi"** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalında **Doktora** tezi olarak kabul edilmiştir.

27/09/2013
(Tez Savunma Sınav Tarihi)

JÜRİ:

Başkan: Prof. Dr. Tevfik Rıza Kök

Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

Üye :

Üye : Prof. Dr. Zeki Bayındırlı

Üye : Prof. Dr. Mehmet Ali

Üye : Doç. Dr. Fatma GÖDE

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulunun 05/11/2013 tarih ve 2013/48-07 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

05/11/2013

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Kazım KEŞLİOĞLU

TEŞEKKÜR

"Bazı Metal Ksantat İnce Filmlerin Kimyasal Depolama Yöntemiyle Eldesi ve İncelenmesi" konulu tez çalışmasının seçiminde, yürütülmesinde, sonuçlandırılmasında ve sonuçlarının değerlendirilmesinde maddi ve manevi destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN' a teşekkür ederim.

Yapılan analizlerde her türlü yardımlarını esirgemeyen, değerli zamanlarını ayıran ve tecrübelerini paylaşan sevgili dostlarım Yrd. Doç. Dr. Zeki AYDIN'a ve Arş. Gör. Serkan ŞAHAN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca, ksantat üzerine yaptığı doktora tezi ile bu çalışmanın gerçekleşmesinde referans olup yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Ayhan GÖRGÜLÜ'ye de çok teşekkür ederim.

Son olarak, bu günlere gelmemde emeği ve katkısı olan çok değerli kardeşime, anneme ve babama çalışmam süresince gösterdikleri sabır ve verdikleri sonsuz destek için çok teşekkür ederim.

BAZI METAL KSANTAT İNCE FİLMLERİN KİMYASAL DEPOLAMA YÖNTEMİYLE ELDESİ VE İNCELENMESİ

İ. Afşin KARİPER

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Doktora Tezi, Eylül 2013
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

ÖZET

Kimyasal banyo depolama yöntemi kullanılarak cam, silisyum (n-Si ve p-Si), polietilen tereftalat (PMM), indiyum kalay oksit (ITO) gibi farklı taban malzemeleri üzerine demir, nikel, kobalt, bakır ksantatların filmleri üretilmiştir. Elde edilen filmlerin M-IR, F-IR ve NMR spektrumları alınarak yapı analizleri yapılmıştır. Kobalt ve nikel ksantat filmler ortorombik yapı gösterirken, demir ve bakır ksantat filmlerinin triklinik yapı gösterdiği gözlenmiştir.

Demir ksantat filmlerinin kırılma indisi 550 nm dalgaboyunda 1,94 olarak bulunmuştur. Demir ksantat filmlere mangan ve kobalt katkılandığında (katkılama miktarının artışıyla) kırılma indisi değerlerinin artarak 3,90 ve 4,30 civarlarına çıktığı görülmüştür. Dielektrik sabiti (50 °C) 550 nm de 0,51 olarak bulunmuştur; mangan katkılanmasıyla 3,50, kobalt katkılanmasıyla 4,25 ve birlikte katkılamalarda yaklaşık 4 ‘e yükselmiştir. 550 nm de ticari cama, ITO ve PMM’e yapılan kaplamalarda filmlerin kırılma indisleri sırayla 1,86, 1,68, 1,90 olarak hesaplanmıştır. Demir ksantat filmlerinin optik bant aralığı 30 °C de 3,80 eV, 50 °C de 3,80 eV da kalmıştır. Kobalt katkılandığında, katkılama miktarı artışı ile ise 3,72 den 2,93 eV a düştüğü görülmüştür. Mangan katkılamasında ise yine katkılama miktarı artışı ile 3,78 eV dan 2,56 eV a kadar düşmüştür. Demir ksantatın özdirenci film kalınlığının artışıyla (179-260-358 nm de) 23,5 Ω·cm den 38,5 Ω·cm ye yükselmiştir. Mangan ve kobalt katkılandığında sırasıyla 4 ppm mangan ve 6 ppm kobaltta özdirenç 70-80 Ω·cm lere çıktıktan sonra 15,0 ile 30,0 Ω·cm lere kadar düşmüştür. Birlikte katkılamalarda 10-20 Ω·cm arasında görülürken, farklı taban malzemelerde ise özdirenç en düşük p-Si (23,8 Ω·cm) ve en büyük özdirenç PMM (41,0 Ω·cm) ve ITO (42,0 Ω·cm) da gözlenmiştir.

Nikel ksantatın kırılma indisi ise depolama sıcaklığı ile artarak 3,49 çıkmıştır. 2-8 ppm bakır katkılandığında kırılma indisi 2,90-3,50 aralığında hesaplanmıştır. Dielektrik sabiti 30-40-50 °C depolama sıcaklığı ile 1,18, 1,38 ve 2,56 ya kadar çıkmıştır. ITO ve PMM de geçirgenlik ticari cama göre daha yüksek çıkmıştır. Kırılma indisi ise cam,

ITO, PMM için sırayla 2,50, 1,68 ve 1,63 lere kadar düşmüştür. Dielektrik sabiti ise PMM taban malzeme ile 0,5 in altına gerilemiştir. Optik bant aralıkları depolama sıcaklığı artışıyla 3,73 den 3,77 eV a kadar yükselmiştir. 2-8 ppm bakır katkılandığında 3,72 ile 3,74 eV arasında hesaplanmıştır. Nikel ksantat filmlerinin özdirençleri film kalınlığının artışıyla (622 nm den 913 nm ye kadar) 90,7 Ω·cm'lere kadar çıkmıştır. 2-8 ppm kobalt katkılanmasıyla 50-200 Ω·cm arasında, bakır katkılanmasıyla 40,0 Ω·cm iken birlikte katkılamada 140,0 Ω·cm civarlarında seyretmiştir. Farklı taban malzemler üzerinde 20-200 Ω·cm arasında seyretmiştir. n- Si, p-Si ve ITO üzerine yapılan kaplamalarda özdirenç çok fazla değişmezken PMM taban malzemesinde 74,5 Ω·cm olarak görülmüştür.

Bakır ksantatın kırılma indisi 50 °C de 1,76 çıkmıştır. Farklı depolama sıcaklıklarında dielektrik sabiti 0,2-0,4 aralığında iken nikel katkılanmasıyla 0,5, çinko katkılanmasıyla 1,25 civarlarına çıktığı görülmüştür. ITO üzerinde ki bakır ksantatın % T (yüzde geçirgenlik) - % R (yüzde yansıma) grafiğinde en yüksek geçirgenlik değerleri görülmüştür. Kırılma indisi ise en yüksek 2,01 ile PMM de görülürken en düşük değeri ITO ile 1,29 a kadar düşmüştür. Bakır ksantatın dielektrik sabiti 550 nm de 0,069 olarak hesaplanmıştır. Optik bant aralıkları 30-40-50 °C de 3,83 ile 3,92 eV arasında değişmiştir. Çinko katkılama miktarının artışıyla 3,65 eV dan 3,86 eV ları bulunmuştur. Nikel katkılandığın da sabit kalarak 3,70-3,82 eV değerlerini almıştır. Ama birlikte katkılamalarla 3,64 ile 3,80 eV arasında değişmiştir. Bakır ksantatta film kalınlığıyla beraber (164-199-236 nm) özdirenç değerleri sırayla 17,4, 24,8, 24,0 Ω·cm değerlerini almıştır. Nikel ve çinko katkılanmasında (2-8 ppm arasında) film özdirençleri birbirleriyle parelel bir şekilde 15,0 ila 35,0 Ω·cm aralığında seyretmiştir. Farklı taban malzemeleri kullanıldığında en düşük direnç n-Si (18,0 Ω·cm) en yüksek direnç ise p-Si (23,8 Ω·cm) da gözlenmiştir.

Kobalt ksantatın kırılma indisi demir katkılandığında 2,5 civarlarına çıkarken, nikel katkılandığında 2,75 lere tırmandığı görülmüştür. Dielektrik sabiti depolama sıcaklığı (30-50 °C arasında) ile çok fazla değişmezken 550 nm civarlarında 0,50 ile 0,75 arasında seyretmiştir. Demir katkılanmasıyla bu değerin biri geçtiği, nikel katkılanmasıyla 1,75 lere dayandığı görülmüştür (2-4-6-8 ppm). Birlikte katkılamayla da 3,20 civarlarına kadar çıkmıştır. Kobalt ksantat ITO ya kaplandığında % T ile % R arasındaki fark sıfıra yaklaşmıştır. PMM ile kırılma indisinin 6 yı geçmiştir. Dielektrik sabiti de 9 u bulmuştur. Optik bant aralığı depolama sıcaklığıyla (30-40-50 °C) sırayla

4,01, 3,99, 4,02 eV değerlerini almıştır. Demir ve nikel katkılandığında (2-4-6-8 ppm) ise 3,91 den 3,99 eV a arasında değerler almıştır. Birlikte katkılamalarda bant aralığı 3,85 eV a kadar düştüğü görülmüştür. Kobalt ksantat filmlerinin özdirenci depolama sıcaklığı (30-50 °C) ile artarak 22,5 Ω·cm den 75,9 Ω·cm ye çıkmıştır. Demir katkılandığında katkılama miktarıyla beraber özdirencin 50,0 Ω·cm leri geçerken, nikel katkılandığında 80,0 Ω·cm, 35,0 Ω·cm ye kadar düştüğü görülmüştür. Birlikte katkılamada ise 30,0 Ω·cm ye kadar düşmüştür. Farklı taban malzemeler üzerine üretilen kobalt ksantat en düşük özdirenci n-Si (44,9 Ω·cm) ve ITO da (51,0 Ω·cm) gösterirken en yüksek özdirenç p-Si (73,1 Ω·cm) üzerine yapılan kaplamalarda gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal ksantat ince film, Kimyasal banyo depolama, Metal ksantatlar

INVESTIGATION OF SOME METAL XANTHATE THIN FILMS PRODUCED BY CHEMICAL BATH DEPOSITION METHOD

İ. Afşin KARİPER

Erciyes University, Institute of Natural and Applied Sciences
PhD Thesis, September, 2013
Supervisor: Prof. Dr. Talat ÖZPOZAN

SUMMARY

Xanthate films of iron, nickel, cobalt, copper films are synthesized by means of chemical bath deposition method on various base materials such as glass, silica, polyethylene terephthalate, indium tin oxide. Structural analyses of films are performed by means of M-IR, F-IR and NMR spectrum. Cobalt and nickel xanthate films are observed to have an orthorhombic structure whereas iron and copper xanthate films are observed to have a triclinic structure.

The refractive index of iron xanthate films has been found to be 1.94, at 550 nm wavelength. When manganese and cobalt are doped to iron xanthate films, the refractive index values are observed to increase up to 3.90 and 4.30. Dielectric constant has been found to be 0.51 at 550 nm of wavelength (50 °C); this value increased to 3.50 when manganese is doped, to 4.25 when cobalt is doped and increased to around 4 when both are doped. The refractive index of films coated at 550 nm on commercial glass, ITO and PMM are calculated to be 1.86, 1.68, 1.90 respectively. The optical band gap of iron xanthate films was 3.80 eV at 30 °C as well as at 50 °C. When cobalt is doped, this dropped to 2.93 eV from 3.72 eV. When manganese is doped, this dropped to 2.56 eV from 3.78. The resistance of iron xanthate increased from 23.5 Ω·cm to 38.5 Ω·cm as the film thickness has increased. As manganese and cobalt were doped, the resistivities reached 70-80 Ω·cm (at 4 and 6 ppm) and then dropped down to values around 15.0 to 30.0 Ω·cm when 2 ppm manganese and 8 ppm cobalt doped respectively. 10-20 Ω·cm resistivities are measured when doped together (doped manganese and cobalt ions). On different base materials, the lowest value is seen on p-Si (23.8 Ω·cm) and the highest on PMM (41.0 Ω·cm) and ITO (42.0 Ω·cm).

The refractive index of nickel xanthate increased to 3.49 in line with deposition temperature. The refraction point varied around 2.90-3.50 when copper was doped (2-8

ppm). The dielectric constant was 1.18, 1.38 and up to 2.56. Transmittance at ITO and PMM was higher compared to commercial glass. Refractive index dropped up to 2.50, 1.68 and 1.63 respectively. Dielectric constant dropped below 0.5. Optical band gap increased to 3.77eV from 3.73 eV. When copper is doped, it was calculated between 3.72 and 3.74 eV. The resistivities of nickel xanthate films reached up to 90.7 Ω·cm as the film thicknesses were increased. They were between 50.0 and 200.0 Ω·cm when cobalt was doped and measured from 40.0 Ω·cm up around 140.0 Ω·cm. It was around 20-200 Ω·cm with doped cobalt and copper ions. The resistivity did not change much for coatings on n-Si, p-Si and ITO whereas it was measured to be 74.5 Ω·cm on PMM as base material.

The refraction point of copper xanthate increased to 1.76 at 50 °C. The dielectric constant, which was between 0.2 and 0.4 at different deposition temperatures, increased to 0.5 when nickel was doped; and even to 1.25 levels when zinc was doped. The highest transmittance is observed on the %T-%R charts of copper xanthate on ITO. The highest refractive index is observed on PMM as 1.01 whereas the lowest value went down to 1.29 on ITO. Dielectric constant was calculated to be 0.069 at 550 nm. Optical band gap altered between 3.83 and 3.92 eV (30-40-50 °C). With the increase of the doped zinc amount, this value reached 3.86 eV from 3.65 eV. When nickel was doped, it remained stable at 3.70-3.82 eV values. But, it changed between 3.64 and 3.80 when both doped together. The resistance values at copper xanthate got 17.4, 24.8 and 24.0 Ω·cm values with respect to film thickness. When nickel and zinc were doped, the film resistance values behaved parallel to each other resulting in values round 15.0 and 35.0 Ω·cm. When different base materials were used, the lowest resistance was observed on n-Si (18Ω·cm) whereas the highest value was observed on p-Si (23.8 Ω·cm).

The refractive index of cobalt xanthate increased to about 2.5’s as iron was doped whereas raised to 2.75’s when nickel was doped (30-50 °C). Dielectric constant did not alter much with the deposition temperature as it remained around 0.50 to 0.75 at 550 nm. This value has been observed to pass one and reaching 1.75 with the doping of nickel (2-4-6-8 ppm). It went up to 3.20 as they were doped together. When cobalt xanthate is coated on ITO, the difference between %T and %R values got close to zero. With PMM the refraction point got over 6 and the dielectric constant reached 9. Optical band gap took respectively 4.01, 3.99 and 4.02 eV values with deposition temperature (30-40-50 °C). This value varied between 3.91 and 3.99 as iron and nickel were doped

(2-4-6-8 ppm). It has been observed that band gap had dropped to 3.85 eV when they were doped together. The impedance of cobalt xanthate films increased to 75.9 Ω·cm from 22.5 Ω·cm in line with the increase of deposition temperature. During iron doping, the resistivity got passed 50.0 Ω·cm as the doping amount increased whereas, this value dropped down to 35.0 Ω·cm from 80.0 Ω·cm as nickel was doped. It dropped down to 30.0 Ω·cm when they were doped together. Lowest resistance values of Cobalt Xanthate, which has been deposited on different base materials, have been observed on n-Si (44.9 Ω·cm) and ITO (51.0 Ω·cm) whereas it reached maximum when coated on p-Si (73.1 Ω·cm).

Keywords: Metal xanthate thin film, Chemical bath deposition, Metal xanthates

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR iv
ÖZET v
İÇİNDEKİLER xi
KISALTMALAR VE SİMGELER xiv
TABLOLAR LİSTESİ xv
ŞEKİLLER LİSTESİ xvi

GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 4
1.1. Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi 4
1. 1. Ksantatlar ve Sentezleri 11
1. 2. Metal Ksantatlar 13
1. 3. Optik Özellikler 14
1. 3. 1. Kırılma İndisi ve Sönüm Katsayısı 14
1. 3. 1. Optik Absorpsiyon 16
1. 3. 2. Bant Geçişleri 17
1. 3. 3. İnce Filmde Yansıma ve Geçirgenlik 19
1. 5. Elektriksel Özellikler 20
1. 5. 1. Sürüklenme Hızı, Mobilite (Devingenlik) ve İletkenlik 20
1. 5. 1. İnce Filmlerde Özdirenç Ölçümü 22
2. MATERYAL VE METOT 25
2. 1. Kullanılan Cihazlar 25
2. 1. 1. X-Işınları Kırınım Desenleri (XRD) 25
2. 1. 1. UV-VIS (Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskobisi) 28
2. 1. 2. FTIR (Fourıer Transform Infrared Spectroscopy) 29
2. 1. 3. AFM (Atomıc Force Mıcroscobe) Ve Sem (Scanıng Electron Mıcroscobe) 30
2. 1. 5. NMR (Nuclear Magnetıc Resonance) 32
2. 1. 6. pH Metre 33

2. 1. 7. Analitik Terazi 33
2. 1. 8. Saf Su Cihazı 33
2. 1. 9. Mikropipet 34
2. 1. 10. Etüv 34
2. 1. 11. Buzdolabı 34
2. 1. 12. Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı 34
2. 2. Çözeltilerin ve Kimyasal Banyoların Hazırlanışı 34
2. 2. 1. Ksantatların Sentezi 34
2. 2. 2. Stok Çözeltilerinin Hazırlanışı 34
2. 2. 3. Taban Malzemelerin Temizlenmesi İçin Hazırlanan Yıkama Çözeltileri 34
2. 2. 4. Reaktiflerin Hazırlanışı 35
2. 2. 5. Kimyasal Banyoların Hazırlanışı 35
2. 2. 5. 1. Demir ve Nikel Ksantat Filmlerinin Kimyasal Banyoları 35
2. 2. 5. 2. Bakır ve Kobalt Ksantat Filmlerinin Kimyasal Banyoları 37
3. BULGULAR 40
3. 1. Elde Edilen Filmlerin Optik Özellikleri 40
3. 1. 1. Demir Ksantatların Optik Özellikleri 40
3. 1. 2. Nikel Ksantatların Optik Özellikleri 54
3. 1. 3. Bakır Ksantatların Optik Özellikleri 62
3. 1. 4. Kobalt Ksantatların Optik Özellikleri 76
3. 2. Yapısal Özellikleri ve Analizi 89
3. 2. 1. IR Analizi 89
3. 2. 3. FIR Analizi 89
3. 2. 4. MIR Analizi 96
3. 2. 5. NMR Analizi 104
3. 2. 6 XRD Analizi 119
3. 2. 7. Film Kalınlıkları 125
3. 2. 7. 1. Kobalt Ksantat 125
3. 2. 7. 2. Bakır Ksantat 126
3. 2. 7. 3. Nikel Ksantat 127
3. 2. 7. 4. Demir Ksantat 128
3. 2. 8. Yüzey Özellikleri 129
3. 2. 8. 1. SEM Analizleri 129

3. 2. 9. Elektriksel Özellikler **133**
3. 2. 9. 1. Kobalt Ksantat **133**
3. 2. 9. 2. Bakır Ksantat **135**
3. 2. 9. 3. Nikel Ksantat **136**
3. 2. 9. 4. Demir Ksantat **138**
3. 2. 5. Elementel Analizler **140**
4. TARTIŞMA-SONUÇ-ÖNERİLER **143**
KAYNAKLAR **149**
ÖZGEÇMİŞ **152**

KISALTMALAR VE SİMGELER

Sembol	Anlamı	Birimi
XRD	X-ışınları kırınım difraksiyonu	
SEM	Taramalı elektron mikroskobu	
EDX	Enerji dağılımlı X-ışınları	
M-IR	İnfrared spektroskobisi (Orta IR)	
F-IR	İnfrared spektroskobisi (Uzak IR)	
% T	Yüzde geçirgenlik	
% R	Yüzde yansıma	
n	Kırılma indisi	
k	Sönüm katsayısı	
$\vec{k}$	Kristal momentumu	
ε	Dielektrik sabiti	
α	Absorpsiyon katsayısı	(cm^{-1})
c	Işık hızı	10^8 ($m\ s^{-1}$)
υ	Frekans	(s^{-1})
h	Planck sabiti	6.6262×10^{-34} (J s)
λ	Dalgaboyu	(nm)
E_g	Yasak enerji aralığı	(eV)
XRF	X-ışınları floresans spektrometresi	
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu	
CBD	Kimyasal depolama (ya da biriktirme) yöntemi	
ITO	İndiyum kalay oksit	
PMM	Polimetil metakralat	
n-Si	n tipi silisyum	
p-Si	p tipi silisyum	
H-NMR	Nükleer manyetik rezonans (proton)	
µm	Mikro metre	
nm	Nano metre	
ppm	Milyonda bir	

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 3. 1. Demir ksantatın farklı depolama ve farklı miktarlarda kobalt mangan katkılanmasıyla optik bant aralığı değerleri 54
Tablo 3. 1. Nikel ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında ve farklı değerlerde kobalt ve bakır katkılanmasıyla optik bant aralığı değerleri 62
Tablo 3. 3. Bakır ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında ve farklı değerlerde çinko ve nikel katkılanmasıyla optik bant aralığı değerleri 75
Tablo 3. 3. Kobalt ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında ve farklı değerlerde demir ve nikel katkılanmasıyla optik bant aralığı değerleri 88
Tablo 3. 5. Filmlerin M-IR ve F-IR Spektrumundaki Titreşim Sinyalleri 96
Tablo 3. 6. Nikel İzopropil Ksantat XRD verileri 120
Tablo 3. 7. Kobalt İzopropil Ksantat XRD verileri 121
Tablo 3. 8. Demir İzopropil Ksantat XRD verileri 122
Tablo 3. 9. Nikel İzopropil Ksantat XRD verileri 124
Tablo 3. 10. Film Hücre Parametreleri 124

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. İyon-iyon mekanizmasıyla ile ilgili olası basamaklar 5
Şekil 1.1. Hidroksit mekanizmasıyla ilgili olası basamaklar 6
Şekil 1.2. Kompleks-bozunma mekanizmasıyla ilgili olası basamaklar 7
Şekil 1.3. Depolama zamanıyla film kalınlığının değişimi. 8
Şekil 1.5. Alken, amin ve alkollerin yüzeye tutunması. 10
Şekil 1.6. Bir metal ksantatın yapısı. 13
Şekil 1.7. Absorpsiyon katsayısı ile foton enerjisi arasındaki ilişki. 16
Şekil 1.8. Direk bant geçişi (CB: iletkenlik bandı, VB: değerlik bandı) 17
Şekil 1.9. GaAs Eg değerinin hesaplanması. 18
Şekil 1.10. İndirek bant geçişi (CB: iletkenlik bandı, VB: değerlik bandı) 18
Şekil 1.11. Bant Geçişleri 19
Şekil 1.11. Bir ince film ile kaplanmış yüzeyde çoklu yansıma olayları 19
Şekil 1.12. Dört nokta ölçüm metodunun şematik gösterimi [41]. 22
Şekil 2.1. Bragg Yasası [42]. 25
Şekil 2.1. X-ışını Difraktometre Cihazının Şeması. 26
Şekil 2.2. Çift Kanallı UV-VIS. Cihazının Yapısı [43]. 28
Şekil 2.3. Işığın Numune İçinden Geçişi [44]. 29
Şekil 2.5. FTIR Cihazının Basit Yapısı [45-47] 30
Şekil 2.6. SEM Mikroskobunun Yapısı [50]. 31
Şekil 2.7. NMR spektrometresi [51]. 33
Şekil 2.8. Kompleks-bozunma mekanizmasıyla ilgili olası basamaklar 36
Şekil 2.9. Demir ve Nikel Ksantat kimyasal banyolarının hazırlanışı 37
Şekil 2.10. Bakır ve Kobalt Ksantatların kimyasal banyolarının hazırlanışı ve filmlerin oluşumu. 39
Şekil 3.1. Demir ksantatın 30 ^{0}C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 41
Şekil 3.2. Demir ksantatın 40 ^{0}C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 42
Şekil 3.3. Demir ksantatın 50 ^{0}C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 42
Şekil 3.4. Demir ksantata farklı miktarlarda mangan katkılanmasıyla dalgaboyuna göre

% T - % R değişim grafiği 43
Şekil 3.5. Demir ksantata farklı miktarlarda kobalt katkılanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 43
Şekil 3.6. Demir ksantata farklı miktarlarda mangan ve kobalt katkılanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 44
Şekil 3.7. Demir ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında dalgaboyuna göre kırılma indisi-sönüm katsayısı değişim grafiği 45
Şekil 3.8. Demir ksantata farklı miktarda mangan katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi-sönüm katsayısı değişim grafiği 46
Şekil 3.9. Demir ksantata farklı miktarda kobalt katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi-sönüm katsayısı değişim grafiği 46
Şekil 3.10. Demir ksantata farklı miktarda kobalt ve mangan katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi-sönüm katsayısı değişim grafiği 47
Şekil 3.11. Demir ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişim grafiği 48
Şekil 3.12. Demir ksantatın farklı miktarlarda mangan katkılanmasıyla dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişim grafiği 48
Şekil 3.13. Demir ksantata farklı miktarlarda kobalt katkılanmasıyla dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişim grafiği 49
Şekil 3.14. Demir ksantatın farklı miktarlarda kobalt ve mangan katkılanmasıyla dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişim grafiği 49
Şekil 3.15. Demir ksantatın farklı taban malzemeler üzerine kaplanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 50
Şekil 3.16. Demir ksantatın farklı taban malzemeler üzerine kaplanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi sönüm katsayısı değişim grafiği 50
Şekil 3.17. Demir ksantatın farklı taban malzemeler üzerine kaplanmasıyla dalgaboyuna göre dielektrik sabiti değişim grafiği 51
Şekil 3.18. Demir ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında optik bant aralığı grafiği .. 51
Şekil 3.19. Demir ksantatın farklı miktarlarda kobalt katkılanmasıyla optik bant aralığı grafiği 52
Şekil 3.20. Demir ksantatın farklı miktarlarda mangan katkılanmasıyla optik bant aralığı grafiği 53
Şekil 3.21. Demir ksantatın farklı miktarlarda kobalt ve mangan katkılanmasıyla optik

bant aralığı grafiği 53
Şekil 3.22. Nikel ksantatın 30 ^{0}C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 55
Şekil 3.23. Nikel ksantatın 40 ^{0}C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 56
Şekil 3.24. Nikel ksantatın 50 ^{0}C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 56
Şekil 3.25. Nikel ksantatın oda sıcaklığında farklı miktarlarda bakır katkılanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 57
Şekil 3.26. Nikel ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında dalgaboyuna göre kırılma indisi-sönüm katsayısı değişim grafiği 57
Şekil 3.27. Nikel ksantatın farklı miktarlarda bakır katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi-sönüm katsayısı değişim grafiği 58
Şekil 3.28. Nikel ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında dalgaboyuna göre dielektrik sabiti değişim grafiği 59
Şekil 3.29. Nikel ksantatın farklı miktarlarda bakır katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma dielektrik sabiti değişim grafiği 59
Şekil 3.30. Nikel ksantatın farklı taban malzemelere kaplanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 60
Şekil 3.31. Nikel ksantatın farklı taban malzemelere kaplanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği 60
Şekil 3.32. Nikel ksantatın farklı taban malzemelere kaplanmasıyla dalgaboyuna göre dielektrik sabiti değişim grafiği 61
Şekil 3.33. Nikel ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında optik bant aralığı grafiği ... 61
Şekil 3.34. Nikel ksantatın farklı miktarda bakır katkılanmasıyla optik bant aralığı grafiği 62
Şekil 3.35. Bakır ksantatın 50 ^{0}C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 64
Şekil 3.36. Bakır ksantatın 40 ^{o}C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 64
Şekil 3.37. Bakır ksantatın 30 ^{0}C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 65
Şekil 3.38. Bakır ksantata farklı miktarlarda nikel katkılanmasıyla dalgaboyuna göre %

T - % R değişim grafiği 65
Şekil 3.39. Bakır ksantata farklı miktarlarda çinko katkılanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 66
Şekil 3.40. Bakır ksantata farklı miktarlarda nikel ve çinko katkılanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 67
Şekil 3.41. Bakır ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği 67
Şekil 3.42. Bakır ksantata farklı miktarlarda nikel katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği 68
Şekil 3.43. Bakır ksantata farklı miktarlarda çinko katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği 68
Şekil 3.44. Bakır ksantata farklı miktarlarda nikel ve çinko katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği 69
Şekil 3.45. Bakır ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında dielektrik sabiti değişim grafiği 69
Şekil 3.46. Bakır ksantata farklı nikel katkılanmasıyla dielektrik sabiti değişim grafiği 70
Şekil 3.47. Bakır ksantata farklı çinko katkılanmasıyla dielektrik sabiti değişim grafiği …..... 70
Şekil 3.48. Bakır ksantata farklı nikel ve çinko katkılanmasıyla dielektrik sabiti değişim grafiği 71
Şekil 3.49. Bakır ksantatın farklı taban malzemelere kaplanmasıyla % T - % R değişim grafiği 71
Şekil 3.50. Bakır ksantatın farklı taban malzemelere kaplanmasıyla kırılma indisi - sönüm katsayısı değişim grafiği 72
Şekil 3.51. Bakır ksantatın farklı taban malzemelere kaplanmasıyla dielektrik sabiti değişim grafiği 72
Şekil 3.52. Bakır ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında optik bant aralığı grafiği ... 73
Şekil 3.53. Bakır ksantata farklı miktarlarda çinko katkılanmasıyla optik bant aralığı grafiği 73
Şekil 3.54. Bakır ksantata farklı miktarlarda nikel katkılanmasıyla optik bant aralığı grafiği 74
Şekil 3.55. Bakır ksantata farklı miktarlarda çinko ve nikel katkılanmasıyla optik bant aralığı grafiği 75

Şekil 3.56. Kobalt ksantatın 50 ^{0}C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 77
Şekil 3.57. Kobalt ksantatın 40 ^{0}C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 77
Şekil 3.58. Kobalt ksantatın 30 ^{0}C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 78
Şekil 3.59. Kobalt ksantata farklı miktarlarda demir katkılanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 78
Şekil 3.60. Kobalt ksantata farklı miktarlarda nikel katkılanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 79
Şekil 3.61. Kobalt ksantata farklı miktarlarda demir ve nikel katkılanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği 79
Şekil 3.62. Kobalt ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği 80
Şekil 3.63. Kobalt ksantata farklı miktarlarda demir katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği 80
Şekil 3.64. Kobalt ksantata farklı miktarlarda nikel katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği 81
Şekil 3.65. Kobalt ksantata farklı miktarlarda demir ve nikel katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği 81
Şekil 3.66. Kobalt ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında dalgaboyuna göre dielektrik sabiti değişim grafiği 82
Şekil 3.67. Kobalt ksantata farklı miktarlarda demir katkılanmasıyla dalgaboyuna göre dielektrik sabiti değişim grafiği 82
Şekil 3.68. Kobalt ksantata farklı miktarlarda nikel katkılanmasıyla dalgaboyuna göre dielektrik sabiti değişim grafiği 83
Şekil 3.69. Kobalt ksantata farklı miktarlarda demir ve nikel katkılanmasıyla dalgaboyuna göre dielektrik sabiti değişim grafiği 83
Şekil 3.70. Kobalt ksantatın farklı taban malzemelere kaplanmasıyla dalgaboyuna göre % T – % R değişim grafiği 84
Şekil 3.71. Kobalt ksantatın farklı taban malzemelere kaplanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği 84
Şekil 3.72. Kobalt ksantatın farklı taban malzemelere kaplanmasıyla dalgaboyuna göre

dielektrik sabiti değişim grafiği 85
Şekil 3.73. Kobalt ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında optik bant aralığı grafiği . 85
Şekil 3.74. Kobalt ksantata farklı miktarda demir katkılanmasıyla optik bant aralığı grafiği 86
Şekil 3.75. Kobalt ksantata farklı miktarda nikel katkılanmasıyla optik bant aralığı grafiği 87
Şekil 3.76. Kobalt ksantata farklı miktarda demir ve nikel katkılanmasıyla optik bant aralığı grafiği 87
Şekil 3.77. Potasyum İzopropil Ksantat Katı Tozunun F-IR Spektrumu 89
Şekil 3.78. Demir Ksantat Katı Tozunun F-IR Spektrumu 90
Şekil 3.79. Cam Üzerinde Demir Ksantat Filminin F-IR Spektrumu 90
Şekil 3.80. Nikel Ksantat Katı Tozunun F-IR Spektrumu 91
Şekil 3.81. Cam Üzerindeki Nikel Ksantat Filminin F-IR Spektrumu 92
Şekil 3.82. Bakır Ksantat Katı Tozunun F-IR Spektrumu 93
Şekil 3.83. Cam Üzerinde Bakır Ksantat Filminin F-IR Spektrumu 94
Şekil 3.84. Kobalt Ksantat Katı Tozunun F-IR Spektrumu 95
Şekil 3.85. Cam Üzerinde Kobalt Ksantat Filminin F-IR Spektrumu 95
Şekil 3.86. İzopropil Ksantat Katı Tozunun M-IR Spektrumu 98
Şekil 3.87. Nikel Ksantat Katı Tozunun M-IR Spektrumu 99
Şekil 3.88. Cam Üzerinde Nikel Ksantat Filminin M-IR Spektrumu 99
Şekil 3.89. Kobalt Ksantat Katı Tozunun M-IR Spektrumu 100
Şekil 3.90. Cam Üzerinde Kobalt Ksantat Filminin M-IR Spektrumu 101
Şekil 3.91. Demir Ksantat Katı Tozunun M-IR Spektrumu 101
Şekil 3.92. Cam Üzerinde Demir Ksantat Filminin M-IR Spektrumu 102
Şekil 3.93. Bakır Ksantat Katı Tozunun M-IR Spektrumu 103
Şekil 3.94. Cam Üzerinde Bakır Ksantat Filminin M-IR Spektrumu 103
Şekil 3.95. Potasyum İzopropil Ksantat H-NMR Spektrumu 1-10 ppm 104
Şekil 3.96. Potasyum İzopropil Ksantat H-NMR Spektrumu 1 ppm 105
Şekil 3.97. Potasyum İzopropil Ksantat H-NMR Spektrumu 5 ppm 106
Şekil 3.98. Kobalt Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 1-13 ppm 106
Şekil 3.99. Kobalt Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 1 ppm 107
Şekil 3.100. Kobalt Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 5 ppm 107
Şekil 3.101. Kobalt Ksantat Film H-NMR Spektrumu 1-10 ppm 108

Şekil 3.102. Kobalt Ksantat Film H-NMR Spektrumu 1 ppm 108
Şekil 3.103. Kobalt Ksantat Film H-NMR Spektrumu 5 ppm 109
Şekil 3.104. Bakır Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 0-11 ppm 110
Şekil 3.105. Bakır Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 1 ppm 111
Şekil 3.106. Bakır Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 4-5 ppm 111
Şekil 3.107. Bakır Ksantat Film H-NMR Spektrumu 1-10 ppm 112
Şekil 3.108. Bakır Ksantat Film H-NMR Spektrumu 1 ppm 112
Şekil 3.109. Bakır Ksantat Film H-NMR Spektrumu 5 ppm 113
Şekil 3.110. Nikel Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 1-10 ppm 114
Şekil 3.111. Nikel Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 1-10 ppm 114
Şekil 3.112. Nikel Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 5 ppm 115
Şekil 3.113. Nikel Ksantat Film H-NMR Spektrumu 1-10 ppm 115
Şekil 3.114. Nikel Ksantat Film H-NMR Spektrumu 1 ppm 116
Şekil 3.115. Nikel Ksantat Film H-NMR Spektrumu 5 ppm 116
Şekil 3.116. Demir Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 0-11 ppm 117
Şekil 3.117. Demir Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 1 ppm 118
Şekil 3.118. Demir Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 5 ppm 118
Şekil 3.119. Nikel Ksantat Film – XRD Spektrumu 119
Şekil 3.120. Kobalt Ksantat Film – XRD Spektrumu 120
Şekil 3.121. Demir Ksantat Film – XRD Spektrumu 121
Şekil 3.122. Bakır Ksantat Film – XRD Spektrumu 123
Şekil 3.123. Kobalt Ksantatın Farklı Depolama Sıcaklığına Göre Film Kalınlığının Değişimi 125
Şekil 3.124. Kobalt Ksantatın Farklı Miktarlarda Demir ve Nikel katkılanmasıyla Film Kalınlığının Değişimi 125
Şekil 3.125. Bakır Ksantatın Farklı Depolama Sıcaklığına Göre Film Kalınlığının Değişimi 126
Şekil 3.126. Bakır Ksantatın Farklı Miktarlarda Çinko ve Nikel katkılanmasıyla Film Kalınlığının Değişimi 126
Şekil 3.127. Nikel Ksantatın Farklı Depolama Sıcaklığına Göre Film Kalınlığının Değişimi 127
Şekil 3.128. Nikel Ksantatın Farklı Miktarlarda Kobalt ve Nikel katkılanmasıyla Film Kalınlığının Değişimi 127

Şekil 3.129. Demir Ksantatın Farklı Depolama Sıcaklığına Göre Film Kalınlığının Değişimi 128
Şekil 3.130. Demir Ksantatın Farklı Miktarlarda Kobalt ve Mangan katkılanmasıyla Film Kalınlığının Değişimi 128
Şekil 3.131. Cam Üzerinde Kobalt Ksantat Filminin SEM Görüntüsü (10 μm) 129
Şekil 3.132. Cam Üzerinde Kobalt Ksantat Filminin SEM Görüntüsü (5 μm) 129
Şekil 3.133. Cam Üzerinde Bakır Ksantat Filminin SEM Görüntüsü (10 μm) 130
Şekil 3.134. Cam Üzerinde Bakır Ksantat Filminin SEM Görüntüsü (5 μm) 131
Şekil 3.135. Cam Üzerinde Demir Ksantat Filmini SEM Görüntüsü (10 μm) 131
Şekil 3.136. Cam Üzerinde Demir Ksantat Filminin SEM Görüntüsü (5 μm) 132
Şekil 3.137. Cam Üzerinde Nikel Ksantat Filminin SEM Görüntüsü (10 μm) 132
Şekil 3.138. Cam Üzerinde Nikel Ksantat Filminin SEM Görüntüsü (5 μm) 133
Şekil 3.139. Oda Sıcaklığında Kobalt Ksantat Filminin Farklı Kalınlıklara Göre Özdirenç Değişim Grafiği 134
Şekil 3.140. Oda Sıcaklığında Kobalt Ksantat Filminin Farklı Miktarlarda Demir ve Nikel Katkılanmasıyla Özdirenç Değişim Grafiği 134
Şekil 3.141. Oda Sıcaklığında Kobalt Ksantatın Farklı Taban Malzemeler Üzerine Kaplanmasıyla Özdirenç Değerleri 135
Şekil 3.142. Oda Sıcaklığında Bakır Ksantat Filminin Farklı Kalınlıklara Göre Özdirenç Değişim Grafiği 135
Şekil 3.143. Oda Sıcaklığında Bakır Ksantat Filminin Farklı Miktarlarda Çinko ve Nikel Katkılanmasıyla Özdirenç Değişim Grafiği 136
Şekil 3.144. Oda Sıcaklığında Bakır Ksantatın Farklı Taban Malzemeler Üzerine Kaplanmasıyla Özdirenç Değerleri 136
Şekil 3.145. Oda Sıcaklığında Nikel Ksantat Filminin Farklı Kalınlıklara Göre Özdirenç Değişim Grafiği 137
Şekil 3.146. Oda Sıcaklığında Nikel Ksantat Filminin Farklı Miktarlarda Kobalt ve Bakır Katkılanmasıyla Özdirenç Değişim Grafiği 137
Şekil 3.147. Oda Sıcaklığında Nikel Ksantatın Farklı Taban Malzemeler Üzerine Kaplanmasıyla Özdirenç Değerleri 138
Şekil 3.148. Oda Sıcaklığında Demir Ksantat Filminin Farklı Kalınlıklara Göre Özdirenç Değişim Grafiği 138
Şekil 3.149. Oda Sıcaklığı Demir Ksantat Filminin Farklı Miktarlarda Kobalt ve

Mangan Katkılanmasıyla Özdirenç Değişim Grafiği 139
Şekil 3.150. Oda Sıcaklığı Demir Ksantatın Farklı Taban Malzemeler Üzerine Kaplanmasıyla Özdirenç Değerleri 139
Şekil 3.151. Kobalt Ksantat Filminin Yüzde Elementel Analizi 140
Şekil 3.152. Bakır Ksantat Filminin Yüzde Elementel Analizi 140
Şekil 3.153. Demir Ksantat Filminin Yüzde Elementel Analizi 141
Şekil 3.154. Nikel Ksantat Filminin Yüzde Elementel Analizi 142

GİRİŞ

Kimyasal depolama tekniği 1835' de gümüşün depolanmasında kullanılmış ve kimyasal çözelti depolama (Chemical solution deposition, CSD), kimyasal banyo depolama (Chemical bath deposition, CBD), ya da kimyasal depolama (Chemical deposition, CD) gibi birçok şekilde ifade edilmiştir. Fakat bu yöntemin tanımlanması 1869 da yapılmıştır ve o günden bu güne birçok farklı yarı iletken bu metotla depolanmıştır. Metot, genel olarak içinde kimyasallar bulunduran bir sulu çözelti ve bir taban malzemeden oluşur. Kimyasal depolamayla ilgili ilk yayın kurşun asetat, bakır sülfat ve antimon tartaratın tiyosulfatlarıyla, PbS, CuS ve SbS gibi yarı iletken ince filmlerinin üretimiyle ilgilidir. Kimyasal depolama alanında ilk literatür oluşumu ise İkinci Dünya Savaşı sıralarında Almanya'dan Kutscher'in öncülüğünde başlamıştır. Kimyasal depolama tekniğiyle PbS ve PbSe' ün infrared dedektörleri olarak kullanılması askeri alanda ilerlemelere ve bu bileşiklerin ticari alanlarda kullanımına neden olmuştur [1]. 1961'ler de CdS ince filmi elde edilene kadar, kimyasal depolama tekniği PbS ve PbSe ile sınırlı kalmıştır [2]. Bundan sonra ise kimyasal depolama tekniğinde CdS, CdSe gibi filmlerin üzerinde durulmuştur, aynı zamanda süper voltaik hücrelerin üretimine de başlanmıştır. Kimyasal depolamayla ilk CdS filmi Uda ve arkadaşları ile başlamıştır [3], ve daha sonra bunu diğer araştırmacılar izlemiştir. İki yıl sonra kimyasal depolama metodu ile üretilen CdS kullanılarak $CuInSe_2$ hücrelerinin verimi % 12,8 arttırılmıştır. 1991'de Chu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda CdS kullanılarak CdTe/CdS ince film hücrelerinin verimi % 13,4 e kadar arttırılmıştır [4].

Bu tekniğin diğer bir ilginç yanı ise kristallerin oldukça küçük olmasıdır (Nano kristal filmlerin depolanması için oldukça kullanışlı bir metottur). Bunun bir sonucu olarak CdSe, PbSe'nin kimyasal depolamayla elde edilen ince filmlerinin optik bant aralığı da düşmüştür [5-7]. Band aralığının azalması filmlerin farklı mekanizmaları hakkında bilgi edinmemizi sağlamıştır [8-10].

Bu metotla bugüne kadar en çok CdS yarı iletkeni depolanmıştır ve diğer depolanan malzemeler gibi oldukça başarılı olmuştur. Metot eski olsa da ilk literatür çalışması 1982' de Chopra ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır. 1994' de de Lokhande ve arkadaşları tarafından farklı yarı iletkenlerin depolanmaları üzerinde durulmuştur. En genel ve kapsamlı literatür çalışması ise Lincot ve arkadaşları tarafından 1998 yılında yayınlanmıştır. Daha sonra birçok makale bu alanda yayınlanmıştır. Özellikle bu metotla güneş pilleri için gerekli taban malzemelerin üretimine gidilmiştir. Aynı zamanda kimyasal depolama tekniği ile üretilen filmler; güneş panellerinde, fotodedektörlerde, sıcak iklimlerde zararlı ışınları geri çevirmede kullanılan camlarda ve birçok farklı alanlarda kullanılmıştır.

CBD yönteminin diğer yöntemlere göre; kolay, ucuz, pahalı bir cihaz gerektirmemesi ve bu tür cihazlar kullanılmadığı için de cihazların temizliği, arızalanması gibi sorunlarla karşılaşılmaması gibi nedenlerden dolayı daha avantajlı bir yöntem olmuştur.

Organometalik bileşiklerin ince film dünyasına girmesiyle, bu alanda yeni teknik ve teknolojilerin doğmasına neden olmuştur. Her geçen gün organometalik bileşikler dünyası gerek sentezlenen yeni bileşikler gerekse bu bileşiklerin meydana getirdiği yeni teknolojiler ve yeni uygulamalar sayesinde daha fazla ilerlemekte ve daha fazla ilgi çekmeye başlamıştır. Özellikle elde edilen organometalik ince filmlerin yarı iletkenlikten tutunda antibakteriyel malzeme özelliğine kadar uzanan oldukça geniş bir kullanım alanı olduğu gözlenmiştir. Organometalik ksantatlar ise şimdiye kadar genellikle kimyasal buhar depolama yöntemiyle bazı yarı iletken sülfürlü malzemelerin üretimi için başlangıç tepkiyeni olarak, düşük miktarlarda kullanılarak yine aynı yarı iletkenlerin nano boyutta ince filmlerini üretmek için kullanılmıştır.

Bu çalışmada ise CBD yöntemiyle üretilen organometalik filmleri oluşturacak tepkiyenler araştırılarak, cam yüzeyler üzerinde metal organik ince filmler elde edilmiştir. Filmi oluşturan reaktiflerin derişimi, banyonun sıcaklığı ve depolama süresi değiştirilerek filmin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

Daha sonra eser düzeyde metaller katkılandıktan sonra, elde edilen veriler doğrultusunda filmlerin teknolojik uygulama alanları tespit edilmeye çalışılmıştır.

En son aşamada ise optimum şartları sağlayan banyonun içeriği kullanılarak silisyum, indiyum-kalay oksit (ITO), polimetil metakralat (PMM) yüzeyler üzerine ince filmler

depo edilmiştir ve elde edilen yüzeylerdeki filmlerin makro ve mikro parametreleri üzerinde etkisi incelenmiştir ve yine teknolojik uygulama alanları tespit edilmeye çalışılmıştır.

Depo edilen ince filmlerin kristal yapıları X-ışınları kırınım deseni (XRD) verilerinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Bazı özellikleri ise FIR ve MIR spektroskopisiyle incelenmiştir. Filmlerin yüzey pürüzlülüğü, yüzey özellikleri gibi morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) görüntüleri yardımıyla, kimyasal bileşimleri ise Enerji ayrımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) ile incelenmiştir. Elektriksel iletkenlik değerleri dört nokta (four point probe) metodu ile bulunmuştur. Filmlerin yaklaşık 300-1100 nm dalga boyu aralığında UV-VIS cihazı sayesinde geçirgenlik, yansıma ve soğurma eğrileri belirlenmiştir. Geçirgenlik eğrisinden yararlanılarak izinli direk band aralığı değerleri, kırılma indisi, sönüm katsayısı hesaplanmıştır. Ayrıca ince film kalınlıkları da AFM cihazı ile tespit edilmiştir.

1. GENEL BİLGİLER ve LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

1.1. Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi

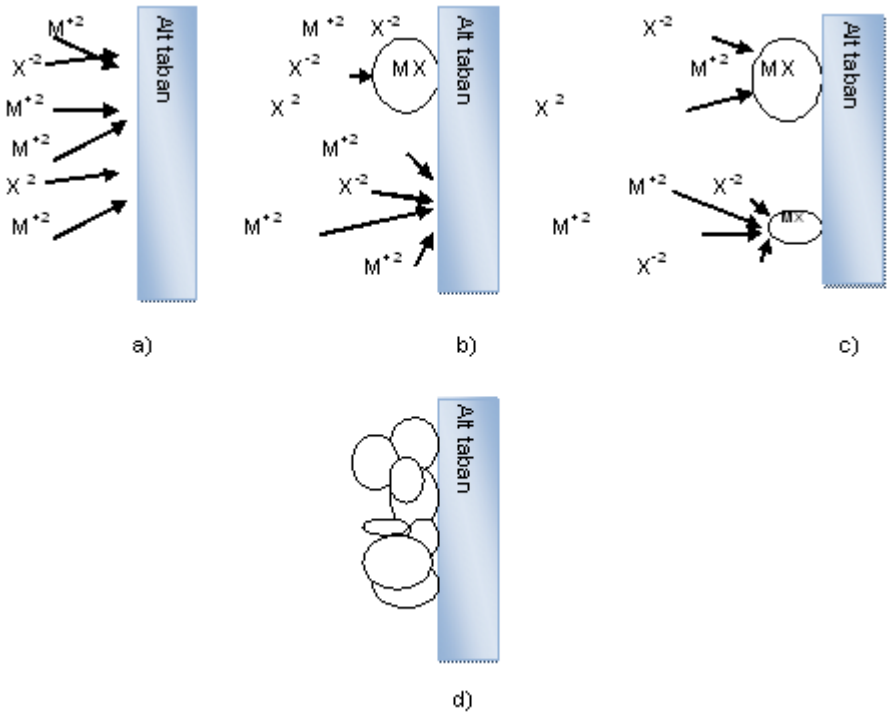
Kimyasal depolama basit bir şekilde katı taban yüzeyle sulu çözeltideki iyonların reaksiyona girmesidir. Direk sülfür iyonlarına gerek duymadan Cd-tiyo kompleksleri de oluşabildiğinden CdS örnek alınabilir. Kimyasal depolama ile bu kompleks sayesinde CdS oldukça yavaş oluşur (önce kolloidalları oluşur). CdS ya katı yüzey üzerine difüzlenir ya da tutunur. Daha sonra ise çözeltide topaklaşma yerine ilk tutunan kristaller sayesinde çekirdeklenme olur ve bunun üzerine tutunan kristallerle film büyümeye başlar. Depolamada ki hız kontrolü sülfür iyonlarının çözeltide yavaş oluşması ile sağlanır. Sülfür iyonunun oluşum hızı aynı zamanda reaksiyonunda oluşum hızıdır. Bu hız; sülfür iyonlarının derişimi ve kaynağı, sıcaklık, pH gibi parametrelerle kontrol altına alınabilir.

Kimyasal depolama yöntemi, temel de iki farklı süreç içerir. Bu süreçlerden biri serbest iyonların birbirleriyle reaksiyonları diğeri ise metal kompleks bozulma sürecidir. Bu iki süreçte kendi içerisinde izole basit moleküllerin oluşumu ve metal hidroksit yapı mekanizması olmak üzere iki kategoriye ayrılır.

Kimyasal depolama mekanizması basit bir çökme reaksiyonu ile başlar. Örneğin çözeltiye H_2S ilave edildiğinde Cd^{+2} iyonları yeşil çökelek oluştururlar. Sülfürlerin çoğunun katyonlarla bu şekilde çöktürme reaksiyonu verdiği bilinen bir durumdur. Daha sonra, yukarıda bahsedilen dört mekanizma ile özellikle bazik ortamlarda yavaş yavaş çöken bileşikler taban malzemeye tutunabilir.

Basit iyon-iyon sürecinin ilk aşamasında iyonlar alt tabana doğru difüze olurlar. Alt taban burada bir katalizör görevi yaparak çekirdekleşmeyi kolaylaştırır. Çözeltiden

iyonların soğurulması ile çekirdekler oluşur ve kristal yapı büyümeye başlar. Birbirleriyle Van der Waals kuvvetleriyle bağlanan kristaller film oluşturur. İyon-iyon sürecinde gerçekleşen olası basamaklar Şekil 1.1' de gösterilmiştir.



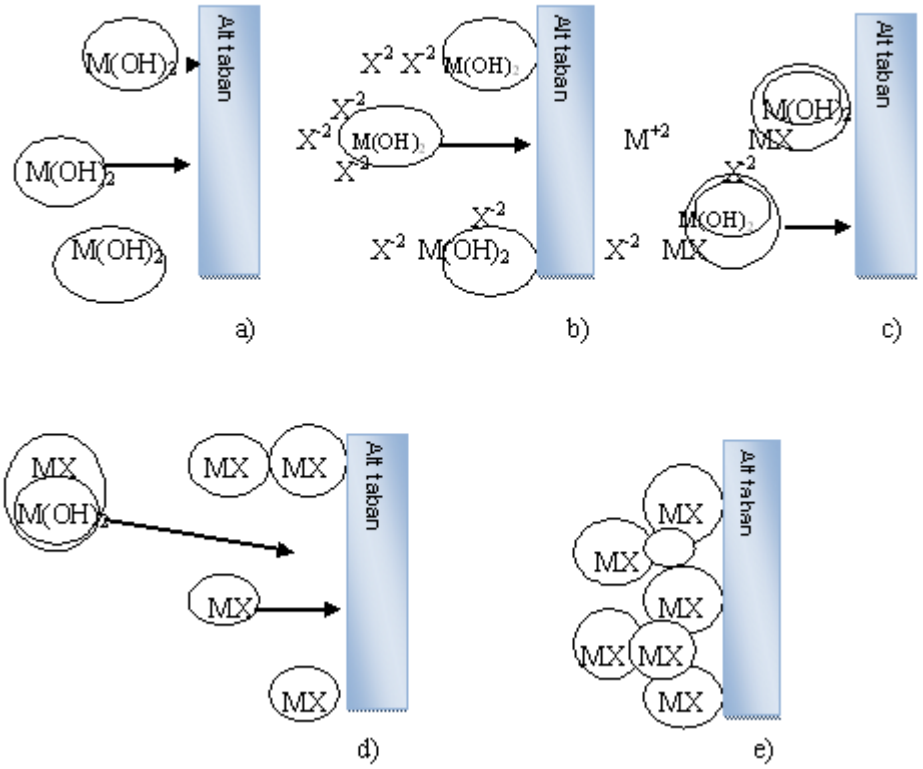
Şekil 1. 1. İyon-iyon mekanizmasıyla ile ilgili olası basamaklar

Şekil 1.1a' da M (M: metal) ve X (X: anyon) iyonları alt tabana difüze olurlar. Şekil 1.1b'de MX çekirdeğini oluşturmak için alt taban tarafından M ve X iyonlarının çekirdekleşmesi kolaylaşır. Şekil 1.1c'de çözeltiden M ve X iyonlarının soğrulması ile MX çekirdeklerinin büyümesi ve yeni kristallerin çekirdekleşmesi gerçekleşir. Şekil 1.1d'de ise van der Waals kuvvetleriyle birbirine yapışan MX kristallerinde sürekli büyüme olur. Çekirdekleşme bir alt taban üzerinde başlar başlamaz büyüme film için kolay olur. Çünkü genel olarak depolama bir temiz yüzeyden ziyade hazır olarak çekirdekleşmiş yüzey üzerinde gerçekleşir. Filmin büyümesi çözelti içindeki tepkiyenler bitene kadar devam eder.

Çekirdekleşme alt taban üzerinde başlar başlamaz filmin büyümesi kolaylaşır. Çünkü genel olarak depolama temiz bir yüzeyden ziyade safsızlık bulunan yüzey üzerinde daha hızlı gerçekleşir. Filmin büyümesi çözelti içindeki tepkiyenler bitene kadar devam eder.

Basit hidroksit kümelenme mekanizmasında, hidroksit parçacıkları alt taban üzerine difüze olur ve buraya yapışırlar. Yüzeye yapışan hidroksit parçacıkları serbest iyonlarla

reaksiyona girer ve serbest iyonla hidroksitin yer değiştirmesi ile sonuçlanır. Yer değiştirme reaksiyonu hem alt taban hem de çözelti içinde gerçekleşebilir ve hidroksitin çoğu metalin halejenürüne dönene kadar devam eder. Oluşan ilk parçacıklar kümelenmiş film oluşturmak için birbirlerine yapışırlar. Kalkojenin çekirdekleşmesi, hidroksit mekanizmasından daha basittir, çünkü bir katı faz örneğin metal hidroksit veya diğer katı faz, zaten vardır ve süreç bu katı faz üzerinde bir yer değiştirme reaksiyonuyla devam eder. Basit hidroksit kümelenme mekanizmasında oluşabilecek basamakları ise Şekil 1.2' de gösterilmiştir.

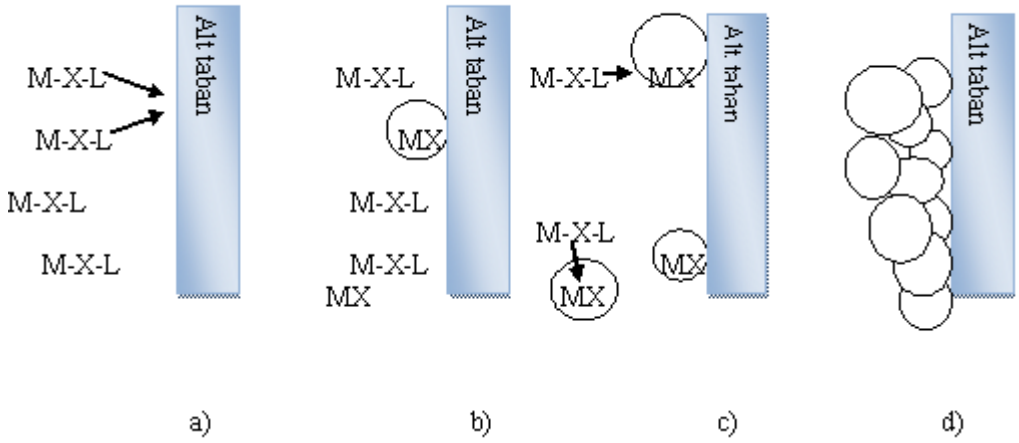


Şekil 1.2. Hidroksit mekanizmasıyla ilgili olası basamaklar

a) Hidroksit kolloidal parçacıklar alt tabana difüze olur ve buraya yapışır. **b)** Hidroksit kolloidal parçacıklar X^{-2} iyonlarıyla yer değiştirme reaksiyonu yaparlar. **c)** Yer değiştirme reaksiyonu hem alt taban hem de çözelti içinde gerçekleşir ve hidroksit iyonlarının çoğu anyona dönüşene kadar devam eder. **d)** Oluşan MX çekirdekleri film oluşturmak için birbirlerine yapışırlar. **e)** Çekirdekler birbirleriyle yapışarak filmi oluştururlar. Soğurulmamış parçacıklar da bu aşamada kümeleşeceklerdir. (M: metal, X: anyon)

İyon-iyon, hidroksit veya diğer kümeleşme mekanizmaları arasındaki fark filmin kristal boyutunda ortaya çıkmaktadır. Hidroksit mekanizmasında kolloidler alt tabana yapışır ve bundan dolayı kristal boyutunun film kalınlığıyla değişmesi beklenmez. İyon-iyon mekanizmasında ise kristal büyümesi alt taban üzerinde zaten var olan çekirdek üzerinde olur ve böylece kristal boyutu artan depolamayla artar.

Kimyasal depolamanın son iki mekanizması kompleks bozunmayla ilgili olmasına rağmen farklılıkları vardır. Bu süreçlerde ilk olarak iyonlar heterojen çekirdeği oluşturmak için yüzeye difüze olur ve büyürler ya da çözelti içinde çekirdeklerin komplekslenmiş kolloidleri olarak var olurlar. Kompleks bozunma mekanizmasında gerçekleşen olası basamaklar Şekil 1. 3' de gösterilmiştir [8-16].



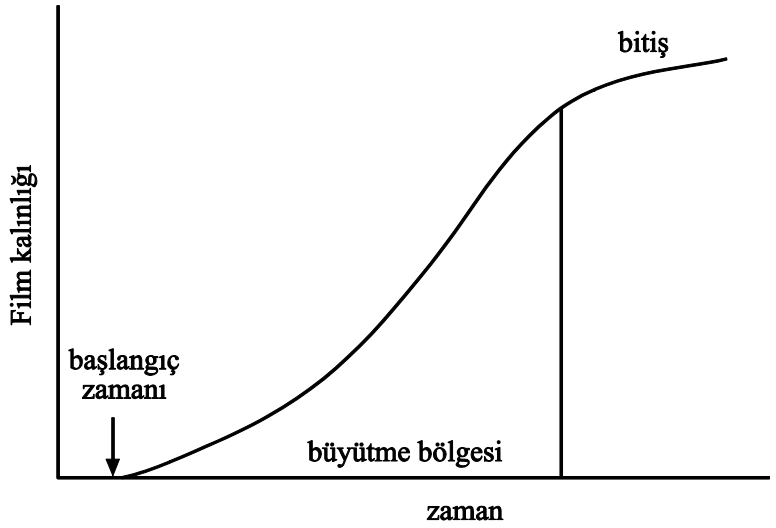
Şekil 1.3. Kompleks-bozunma mekanizmasıyla ilgili olası basamaklar

a) M-X-L kompleksinden oluşan parçacıklar alt tabana doğru difüze olurlar. **b)** Kompleks, alt taban üzerinde ve çözelti içinde MX bileşiğine bozunur. **c)** MX çekirdekleri daha fazla kompleks türün bozunması ve soğurulması ile büyür. **d)** Çekirdekler birbirleriyle yapışarak filmi oluştururlar. (M: metal, X: anyon, L: ligand)

Kimyasal depolama farklı süreçlerle oluştuğu için, kinetikleri depolamadan depolamaya değişir. Söz konusu depolama zamanı ise, bazı depolamalar birkaç dakika veya daha kısa sürede tamamlanırken, bazılarının bitmesi günlerce sürebilir.

Kimyasal depolama metodu ile üretilen filmlerin büyütülmesi üzerine yapılan kinetik çalışmalar depolama sürecini üç ayrı periyoda ayırmıştır. Bunlar sırasıyla; açık olarak

büyümenin gözlenmediği sürecin başlangıcındaki giriş periyodu, çekirdekleşmenin başlamasıyla gerçekleşen yaklaşık olarak bir lineer büyüme ve tepkiyenlerin bitmesinden kaynaklanan büyümenin olmadığı son basamak şeklindedir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Depolama zamanıyla film kalınlığının değişimi.

Bu tip bir büyüme, depolama mekanizmasında gayri ihtiyari gerçekleşir. İyon-iyon mekanizması için, bu süreci açıklamak çok basittir. Depolama, kalkojen konsantrasyonunun çekirdekleşmeye izin verecek kadar yüksek olduğu zaman başlar ve bu ilk çekirdekleşme üzerinde büyüme devam eder. Yeni çekirdekleşme boyunca büyüme yaklaşık olarak lineer bölgededir. Sınırlı tepkiyenler tükendiği zaman, büyüme yavaşlamaya başlar ve sonunda tepkiyenlerin tükenmesi ile son bulur.

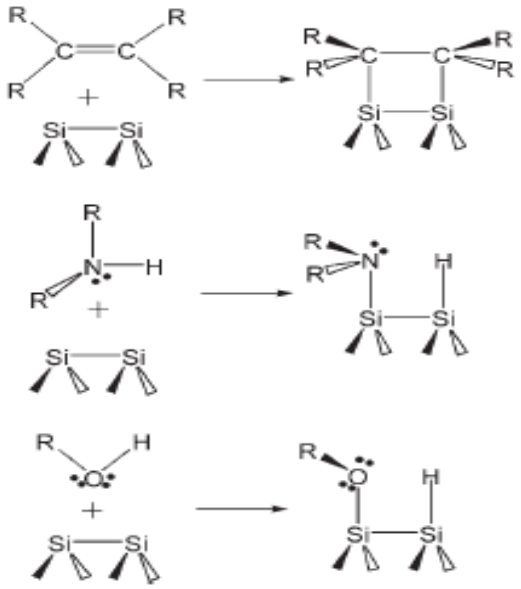
Hidroksit mekanizması için, büyüme ve sonlanma benzer olarak açıklanabilirken, başlangıç periyodu biraz karışıktır. Hidroksit oluşması, depolama çözeltisinde alt tabanın daldırılmasından hemen sonra alt taban üzerinde soğrulmayla başlayabilir, fakat bazen deneyler bir süre film büyümesinin olmadığını göstermiştir. Bunun belirli bir nedeni yokken, hidroksit parçacıklarının kendi aralarında bir film oluşturamadığı gerçeğiyle bağlantılı olabilir. Metal kalkojeni oluşturan reaksiyon gerçekleştiği zaman film oluşumu başlar. Bu durumda, kalkojen iyonunun minimum bir konsantrasyonuna tekrar ihtiyaç duyulabilir. Depolama hızıyla ilgili bazı çalışmalar, hız sınır basamağının difüzyon değil de kimyasal bir süreç olduğunu önermiştir ki, bu da alt tabana yığılma türlerinin difüzyondan ziyade sınırlanan basamak olarak kalkojenin oluşumunu

destekler. Eğer reaksiyonun son aşamaya kadar sürmesine izin verilirse, filmlerin son kalınlıkları birkaç 100 nm olur. Bu son kalınlık depolama parametrelerine bağlıdır. Alternatif olarak, son kalınlıktan daha kalın filmler depolama tekrar edilerek elde edilebilir. Burada kalınlık sınırlı olacaktır, çünkü kalın filmler alt taban tarafından soğrulma eğilimindedirler.

İstisnai durumlar dışında, düşük bir depolama sıcaklığı kalın filmlerin oluşmasına neden olur. Bunlardan biri, yüksek sıcaklıklarda yoğun hidroksit konsantrasyonundan dolayı hidroksit mekanizmasının gerçekleşme olasılığının iyon-iyon mekanizmasının gerçekleşme olasılığından daha fazla olması, diğeri de yüksek sıcaklıklarda komplekslerin düşük kararlılığıdır. İyon-iyon mekanizması son kalınlığı fazla olan filmler elde etmek içindir çünkü genellikle homojen kümelenmeler gerçekleşmez. Bu, işlem iki mekanizmanın karışımı olsa bile geçerlidir. Karıştırma işleminin yapılmadığı bir süreçte düşük sıcaklığın diğer etkisi kütle hareketini azaltmasıdır. Bu, iki zıt etkiye sebep olabilir; birincisi alt tabana ulaşan tepkiyenlerin indirgenmesi diğeri ise kolloidal parçacıklar arasında çarpışmanın azalmasıdır. Serbest kalkojen iyonların konsantrasyonu temel olarak artan sıcaklıkla birlikte eksponansiyel olarak artar. Dolayısıyla homojen çökelme hızı ve film oluşumu da artacaktır. Yine de son kalınlık üzerinde bu etkiyi tahmin etmek oldukça zordur [11].

S. J. Pang ve arkadaşları yeni bir organometalik sistem üzerinde çalışmışlardır. Çalışmalarının diğerlerinden farkı, elde ettikleri ince filmlerin üzerine oldukça yüksek yoğunlukta veri depolanabilmesidir. Gümüş-toluilen 2,4-dikarbamidonitrit organometalik ince filmini 4×10^{-7} ila 6×10^{-6} torr vakum altında iyon-yapı-ışın depolama yöntemiyle elde etmişlerdir. Film 100 nm kalınlığında ve pirolitik grafit taban malzeme üzerine uygulanmıştır. Elde edilen filmde veri depolama yoğunluğu 10^{11} bit/cm^2 olarak ölçülmüştür [12].

J. C. F. R. Reyes ve A. V. Teplyakov silikon taban malzemeler üzerine organometalik bileşiklerin oluşturduğu filmleri ve özellikle organometalik bileşiklerin, moleküler yapılarının yüzeyle nasıl etkileştiğini açıklamaya çalışmışlardır. Organometalik bileşiklerin yüzeye tutunabilmesi için kimyasal buhar depolama, fiziksel buhar depolama, metalorganik kimyasal buhar depolama ve atomik tabaka depolama teknikleri kullanılmış ve üretilen filmlerde alken, amin ve alkollerin şekildeki gibi yüzeye tutundukları gözlenmiştir (Şekil 1.5).



Şekil 1. 5. Alken, amin ve alkollerin yüzeye tutunması.

Boşta bulunan π elektronları ile silisyumun yüzeye bağlandığını açıklamışlardır. Özellikle alkenler eliminasyon reaksiyonları vermiştir. Sonuç olarak organometalik bileşiklerin en iyi filmlerini, metal yüzeylerin yanı sıra silisyum yüzeyde de oluşturğunu görmüşlerdir [13].

A. A. A. de Queiroz ve arkadaşları metal organik kimyasal buhar depolama (MOCVD) tekniği ile sülfonatlanmış polistren matriksinden nano boyutta ZnO elde etmeye çalışmışlardır. Ultraviyole ışıkla nano boyuttaki ZnO filmi büyütülmeye çalışılmış ve SEM analizinde ZnO nano parçacıklarının polikristal hekzagonal wurtzite yapısında olduğu görülmüştür. XRD analizleri sonucunda bu wurtzite yapının hücre sabitleri a: 3,24 Å ve c: 5,19 Å olarak indislenmiştir. Aynı zamanda bütün öncüllerin tamamının bozulduğu diğer piklerden hiçbirine rastlanmamıştır. Ultraviyole ışıkla depolanmaya çalışılan filmler, ışıksız 150 $^{\circ}$C de elde edilen filmlere göre daha düşük direnç gösterdiği görülmüştür [14].

R. A. Fischer ve arkadaşları tipik inorganik bir ince film elde etmek için bilinen fiziksel buhar depolama (PVD) yönteminin yerine organometalik kimyasal buhar depolama (OMCVD) yöntemi ile Co_xIn_{1-x} kompozit ince filmlerini üretmeye çalışmışlardır. Bu alaşım ince filmini oluşturmak için $[(CO)_4Co]_aInR_{3-a}$ (R: $CH_2CH_2CH_2NMe_2$) genel

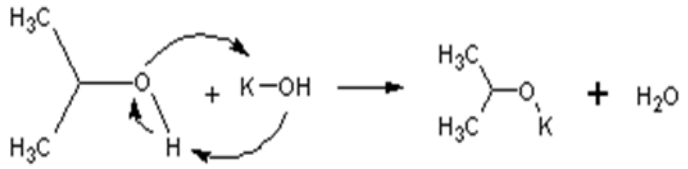
formülüne sahip organometalik bileşikler reaktant olarak kullanılmıştır. Yapıda Co-In arasında direk bağlanma söz konusu olmuştur ve filmin büyümesinin metallerin bileşim oranına bağlı olduğu anlaşılmıştır. SEM analizleri sonucunda filmin 2 μm civarında kalın bir film olduğu anlaşılmıştır. Filmin büyüme esnasındaki dallanmış morfolojisi Movchan ve Demchishin modeliyle açıklanmıştır. Filmde stokiyometrik oran $Co_{75}In_{25}$ olarak belirlenmiştir [15].

S. H. Kim ve arkadaşları yaptıkları çalışmada anti-bakteriyel uygulamalar için plazma geliştirilmiş kimyasal buhar depolama yöntemi ile ürettikleri kobalt-organik kompozit ince filmleri üretmişlerdir. Çalışmada buhar sıcaklığı, plazma depolama zamanı ve organometalik reaktant akış hızı gibi parametreleri çalışmışlardır. Çeşitli kobalt miktarlarında ki kobalt-organik kompozit ince filmleri ile Staphylococcus aureus ve Escherichia coli bakterileri üzerinde denenmiştir. Organometalik bileşikteki kobalt miktarı arttıkça filmin antibakteriyel özelliğinin arttığını gözlemlemişlerdir. Bakterilerin büyümesini engellemek için kritik kobalt miktarını 1,6 ppm/cm^2 olarak tayin etmişlerdir [16].

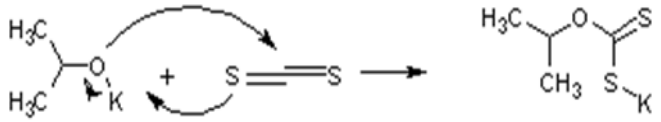
P. L. Musetha yaptığı doktora çalışmasında Ni, Pt, Pd, Co, Cu, Cd gibi elementlerin metal ksantatlarını sentezlemiş, bu metal ksantatlardan yola çıkarak kimyasal buhar depolama (CVD) yöntemiyle Ni, Pt, Pd, Co, Cu, Cd metallerinin yarı iletken sülfürlü filmlerini elde etmiştir. Nikelin etil ve izopropil ksantatlarının erime sıcaklıklarını sırasıyla 142 ve 120 $^{\circ}$C, kadminyumun etil ve izopropil ksantatlarının erime sıcaklıklarını sırasıyla 165 ve 173 $^{\circ}$C, kobaltın etil ve izorpopil ksantatlarının erime sıcaklıklarını sırasıyla 123 ve 162 $^{\circ}$C, bakırın etil ksantatının erime sıcaklığını ise 122 $^{\circ}$C olarak bulmuştur. Yaptığı çalışmada nikel di etil ksantatın ortorombik yapıda olduğunu, hücre sabitlerinin de a: 7,4077 Å, b: 7,0961 Å, c: 20,7565 Å, hücre açılarının da 90° derece olduğunu, en yüksek ve en düşük geçirgenliğinin 0.6340-0.2728, kristal boyutlarının da 0,70×0,50×0,20 mm olduğunu belirtmiştir [17].

1. 1. Ksantatlar ve Sentezleri

Bu konuda en kapsamlı literatür taraması A. Orhan Görgülü tarafından doktora tezinde sunulmuştur. Ksantatların sentezi kolaydır. Karbon disülfür, alkol ve alkalilerin reaksiyon ürünüdür. Üç reaktantın stokiyometrik olarak 1:1:1 oranında birleşmesiyle ve su ayrışmasıyla oluşur.



(1.1)

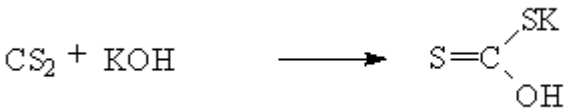


(1.2)

1.1 ve 1.2 reaksiyonlarında görüldüğü gibi sentezi basittir. Asıl sorun ise ksantatların saflaştırılması ve daha sonra ise yeterli verimde elde edilememeleridir. Halen reaksiyon mekanizmaları da tam olarak anlaşılamamıştır.

Ksantatların ilk sentezleri 1900' lere dayanmaktadır. Bugün bilinen en iyi yüzey aktif maddelerden biridir. 1929' da Foster tarafından yapılan çalışmada primer ve sekonder alkollerin potasyum ve sodyum ksantat tuzları sentezlenmiştir. Bu sentezde, 1. reaksiyonda ki formüle göre reaktiflerin miktarlarını hesaplamış ve reaksiyon balonuna bunların bir miktar fazlası ilave etmiştir. Reaksiyonda küçük sarı toz taneciklerini elde ettiğinde durdurmuştur. Alkol, petrol eteri ve diğer organik çözücüler yardımıyla çözülmüş, soğutulmuş, kristallendirilmiş ve saflaştırmıştır. Ksantatlar polar ve elektrolitik yapıda oldukları için polar çözücülerde bu işlemi yapmanın daha mantıklı olduğunu vurgulamıştır [18].

Gomez ise izoamil ksantatlar sentezleyerek ilk kez reaksiyon kinetiği ve mekanizmasını aydınlatmaya çalışmıştır. Reaksiyon mekanizmasının, zannedildiği gibi üç molekülden biri değil, iki moleküllü bir mekanizmaya sahip olduğunu tespit etmiştir [19].



(1. 3)

(1. 4) [29]

İlk reaksiyonun (1. 3) çok hızlı olduğu tespit edilmiş olsa da ikinci reaksiyonun (1. 4) toplam reaksiyona etkisi tespit edilememiştir. Aynı zamanda dallanmış alkollerin

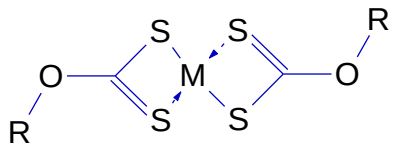
ksantatları sentezlenirken Foster' ın metodunun uygun olmadığı anlaşılmıştır. Rosenstein bu sorunu katı sodyum ile önce alkolatları elde ederek çözmeyi başarmıştır [20].

Keskyula' da reaksiyon verimini artırmak ve ksantatların saflığını yükseltmek için sonradan karbon disülfürü reaksiyona ilave etmiş ve ilk ürünü süzmüştür. Süzüntüyü kristallendirerek süzüntü kaybındaki ksantatı da tekrar geri kazanmayı başarmıştır [21].

Araştırmalara göre daha saf ve daha verimli ksantatların sentezi için reaktiflerin biraz fazlasının kullanılması ve ortamda katalizör olarak bir organik çözücünün kullanılması uygun görülmüştür. Araştırmacılar bundan sonrada daha saf, daha verimli ve farklı yapıda ksantatlar sentezlemeye çalışmışlardır. Ksantatlar, madencilikte ve tıpta bazı hastalıkların tedavisine kadar birçok alanda kullanılmaları nedeniyle sürekli ilgi odağı olmuştur [22-29]. Bu çalışmada da metal ksantatların ince filmlerini elde etmek için ksantatların sentezi yoluyla çeşitli optik, elektriksel ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir.

1. 2. Metal Ksantatlar

Ksantatların metal komplekslerini oluşturmak kolaydır. Sulu çözeltileri hazırlanan ksantat ve metal tuzunu yine sulu ortamda karıştırmak yeterlidir. Metal ksantatların suda çözünürlükleri düşük olmasına rağmen güçlü elektrolitlerdir. Diğer organik çözücülerde ise yüksek sıcaklarda çözünürler. Formüldeki mol oranlarıyla reaktifler karıştırıldığında Şekil 1. 6' daki gibi bir kompleks oluşturması beklenir [29].



Şekil 1. 6. Bir metal ksantatın yapısı [29].

Burada R: alifatik ya da aromatik grupları, M: bir metal iyonunu temsil etmektedir.
Fe^{+3}, Co^{+3}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, düşünüldüğünde, bu metallerin ksantatlarla kompleks oluşturabilmesi için sırasıyla 1:3 ve 1:2 oranlarında karıştırılması gerektiği düşünülmüştür. Fakat yapılan çalışmalar da örneğin bakırın Cu(II) ksantat oluşturması

yerine Cu(I) ksantat oluşturduğu belirlenmiştir. Yani bakır ksantatlarla kompleks yapacağı zaman Cu^{+2} den Cu^{+} a indirgendiği görülmüştür. Ksantat ve bakır sulu ortamda ilk karıştırıldığında koyu kahve renkli kuprik ksantat oluştururken belli bir süre sonra kuproz ksantata dönüşmektedir. Aynı zamanda yan ürün olarak da diksantojen oluşmaktadır. Sarı kupro ksantat soğukta tüm organik çözücülerde az çözünür. Sıcak organik çözücülerde ise, özellikle kloroform, karbon disülfür ve benzende çok çözünmektedir. Soğukta sarı renkli olan çözeltiden ayrılırken, sıcakta yeniden orijinal rengi ortaya çıkmaktadır. Tekrar yıkanıp kristallendirilerek ya da santrifüjlenerek geri kazanılabilmektedir [29-33].

Bunun yanı sıra bazı araştırmacılar ksantatların diğer metallerle verdiği kompleksleri de incelemişlerdir. Örneğin, +5 değerlikli Molibdenin ksantatlarla 1:2 oranında kompleks verdiği görülmüştür. Kadminyumun ise yine bakır ile 1:1 oranında kompleks oluşturduğu görülmüştür. En ilginç olanı ise uranyumdur. Uranyum ksantatlarla kompleks oluşturmasına rağmen 35 $^{\circ}$C de bozulduğu belirtilmiştir [33-36, 29]. Bu çalışmada incelenen Fe ve Ni için de aşağı yukarı aynı sorunlar söz konusudur. Indiyum ve talyumda da benzer durumlar tespit edilmiştir [36-39, 29].

Anlaşılacağı üzere, bu çalışmada kullanılacak olan Fe ve Ni' in ksantatlarının filmlerini elde etmek çok zor olmasa da, bu durum Cu ve Co için geçerli değildir. Cu ve Co ın ksantatlarla yaptıkları komplekslerde, bu metallerin oksidasyon basamaklarının düşmesi yüzünden mol oranları daha çok 1:1 ve 1:2 oranlarında seçilmiştir. Ama bu da yeterli olmamıştır. Çünkü bu indirgenme nedeniyle ksantatın az da olsa bir miktarı yine diksantojen oluşmuştur ve ince filmleri yapılanırken çökme meydana gelse bile oluşan çökelek yine çabuk oluşmuştur ve cam taban üzerine tutunmak yerine sadece topaklar halinde yüzeyde kalmıştır. Bu nedenle farklı bir metot geliştirmenin daha elverişli olacağı düşünülmüştür.

1. 3. Optik Özellikler

1. 3. 1. Kırılma İndisi ve Sönüm Katsayısı

Bir optik ya da dielektrik malzemenin kırılma indisi n, vakumlu ortamdaki c ışık hızının v' ye oranıdır; n: c/v. Kırılma indisi (n) ve Maxwell eşitlikleri kullanılarak bir maddenin kırılma indisi aşağıdaki gibi verilebilir.

$$n = \sqrt{\mu_r \times \varepsilon_r} \qquad (1.5)$$

Burada ε_r statik dielektrik sabiti ya da boşluğun dielektrik geçirgenliği, μ_r ise yine boşluğun manyetik geçirgenliğidir. Manyetik olmayan malzemeler için $\mu_r = 1$ alındığında, $n = \sqrt{\varepsilon_r}$ olur. Bir malzemenin dielektrik sabitiyle optik özellikleri için oldukça kullanışlı bir eşitliktir. Dielektrik sabiti ε_r, kırılma indisi (n) gibi malzemelerin ayırt edici bir özelliği olup, dalga boyuna bağlı bir niceliktir.

Bazı malzemelerde kırılma indisi (n) foton dalga frekansının karmaşık bir fonksiyonudur. Kompleks kırılma indisi N, reel bölümü n ve sanal bölümü K ile birlikte, kompleks göreceli geçirgenlikle (ε_r) ilişkilidir.

$$\varepsilon_r = \varepsilon_r' - \varepsilon_r'' \qquad (1.6)$$

$$N = n - iK = \sqrt{\varepsilon_r} = \sqrt{\varepsilon_r' - i\varepsilon_r''} \qquad (1.7)$$

ε_r' ve ε_r'' sırasıyla ε_r' nin gerçek ve sanal kısmlarıdır. Denklem (1. 3)' den

$n^2 - K^2 = \varepsilon_r$ ve $2nK = \varepsilon_r''$ elde edilir. (1.8)

Eğer malzemede $\varepsilon_r'' >> \varepsilon_r'$ ise $\varepsilon_r = -i\varepsilon_r''$ ve $n = K = \sqrt{\varepsilon_r''/2}$ olarak elde edilir.

Optik sabitler n ve K açı oranı ve polarizasyonun fonksiyonu gibi malzemenin yüzeyinden alınan yansımayla ölçülebilir. Normal oran ise r yansıma katsayısını verir.

$$r = \frac{1-N}{1+N} = \frac{1-n+iK}{1+n-iK} \qquad (1.9)$$

Dolayısıyla yansıma katsayısı R, denklem (1. 8) de görüleceği üzere

$$R = |r|^2 = [1-n+iK/1+n-iK]^2 = (1-n)^2 + K^2/(1+n)^2 + K^2 \qquad (1.10)$$

'e eşit olur.

Burada K büyük bir değer aldığında, absorpsiyon da büyük olur ve yansıma genellikle tektir. Gelen ışıkta yansıdıktan sonra zayıflayacaktır.

Bunun yanı sıra sönüm katsayısı (*k*) denklem (1. 9)' daki gibi;

$$k = \frac{\alpha\lambda}{\pi^4} \qquad (1.11)$$

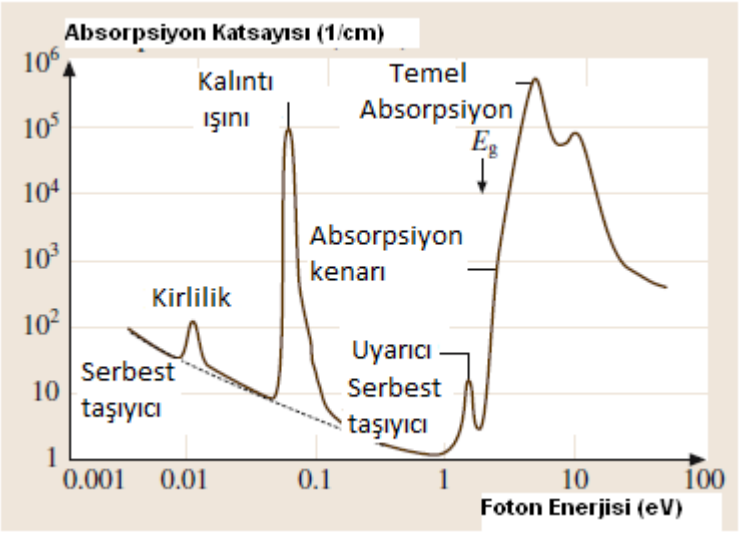
elde edilecektir. Geçirgenlik katsayısı (T), yansıma katsayısı (R), kırılma indisi (n) arasındaki bağıntılar ise denklem (1. 10) ve (1. 11)'de verilmiştir.

$$T = (1-R)^2 e^{-A} \qquad (1.12)$$

$$n = \frac{1+R}{1-R}\sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2} \qquad (1.13)$$

1. 3. 1. Optik Absorpsiyon

Tipik bir yarı iletkenin temel optik özellikleri kırılma indisi, sönüm katsayısı, absorpsiyon katsayısı, sıcaklık, basınç, kirlilik ve alaşımla dağılmanın ilişkisini içerir. Kristal bir yarı iletken için absorpsiyon katsayısı ile foton enerjisi arasındaki ilişki Şekil 1. 7' de verilmiştir.



Şekil 1. 7. Absorpsiyon katsayısı ile foton enerjisi arasındaki ilişki [40].

Buradaki en önemli özellik absorpsiyon katsayısının (α) foton enerjisi (hν)' ye karşı gösterdiği davranıştır.

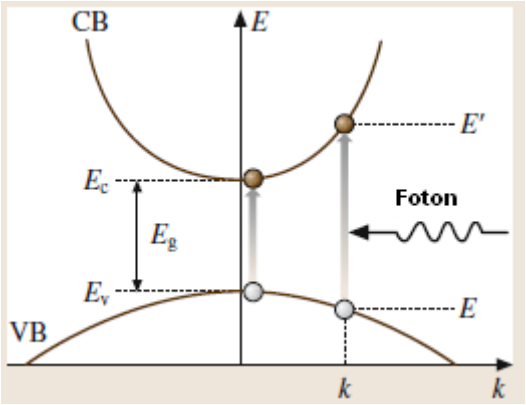
Serbest taşıyıcı absorpsiyonu (free carrier), şekil (1. 7)' de görüldüğü gibi foton enerjisinin artmasıyla azalan bir etki olup serbest boşluk (hole) ve elektronlara bağlıdır. Safsızlık absorpsiyon bandı (impurity), genellikle dar bir banttır ve depolamaya bağlıdır. Hücre ya da örgü absorpsiyonu (Reststrahlen), kristal iyonlarının titreşimi ile absorplanmış ışımalardır. Uyarım absorpsiyonu (exciton), genellikle düşük sıcaklıklarda görülür ve temel absorpsiyon bandına yakındır.

Bandtan banda ya da fotonların temel absorpsiyonu, bir elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılmasıyla meydana gelir. Bu absorpsiyon büyük bir absorpsiyon katsayısına sahiptir ve foton enerjisi yasak enerji aralığı (E_g bant aralığı) enerjisine eşittir. Burada E_g ile sıcaklık arasındaki ilişki unutulmamalıdır (dE/dT), uzun dalga boylarında temel absorpsiyon için tersi olsa da tüm yarı iletkenlerin E_g değeri sıcaklıkla

düşer yani ters orantılıdır. Bölüm 1. 1. 1. 1.' de ve denklem (1. 9)' da belirtildiği gibi kırılma indisi (n)' de E_g ile ters orantılıdır.

1. 3. 2. Bant Geçişleri

Temel absorpsiyon ışımaları bir elektronun değerlik (valans) bandından iletkenlik bandına geçişi foto-uyarılma ile meydana gelir. İki tip geçiş vardır, bunlar direk ve indirek geçişlerdir. Direk geçişler foton ve elektron ile oluşmaktadır. Foton absorplandığında bir elektron değerlik bandından iletkenlik bandına geçerken $\vec{k}$ momentum vektöründe herhangi bir değişiklik olmaz $(\Delta\vec{k} = 0)$.



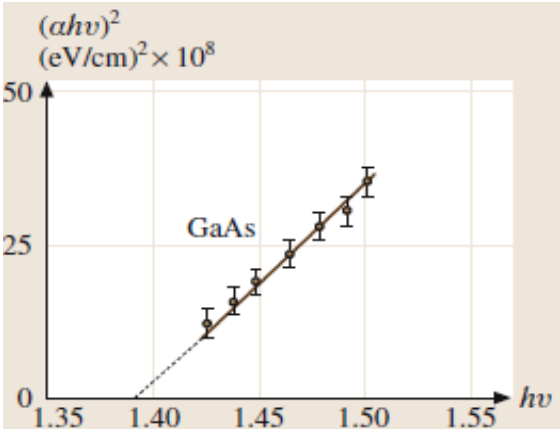
Şekil 1. 8. Direk bant geçişi (CB: iletkenlik bandı, VB: valans bandı) [40].

Şekil 1. 8' de görüldüğü gibi $\vec{k}$ vektöründe herhangi bir değişiklik görülmezken elektron E enerji seviyesinden E′ enerji seviyesine dikey olarak geçiş yapmıştır. $E'-E_c$ elektronun etkin kütle ile verilen kinetik enerjisidir ve $(\hbar k)^2/(2m_e^*)$ ifadesiyle verilir. Boşluğun (hol) kinetik enerjisi ise E_v-E' dir ve $(\hbar k)^2/(2m_h^*)$ ile verilir. Elektron ve boşluğun (hol'un) kinetik enerjileri oranı etkin kütlelerinin oranıyla ters orantılıdır.

Absorpsiyon katsayısı α, E-E′ geçişinden türetilebilir. E enerjili elektron E + hν enerji değerine sahip olacaktır. α foton enerjisiyle artacaktır.

$$\alpha h\nu = A\sqrt{(h\nu - E_g)} \qquad (1.14)$$

A sabiti $[e^2/(nch^2m_e^*)](2\mu^*)^{3/2}$ ye eşittir. μ^* boşluk ve elektronun indirgenmiş etkin kütlesidir, n kırılma indisidir. Eşitlik (1. 12)' ye göre $(\alpha h\nu)^2$-hν grafiğinden E_g değeri hesaplanabilir.

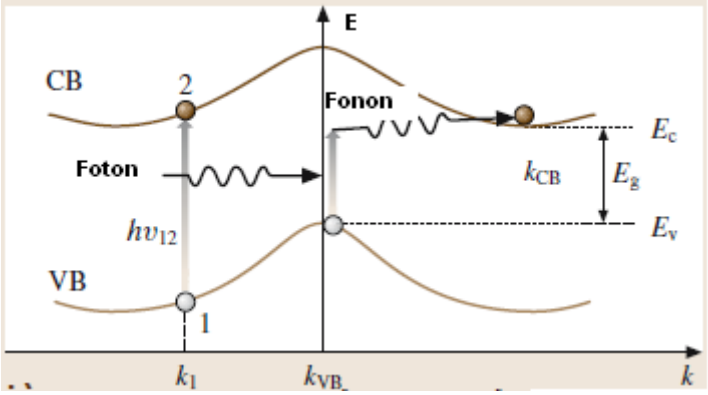


Şekil 1. 9. GaAs için E_g değerinin hesaplanması [40].

Şekil 1. 9' da GaAs için $(\alpha h\nu)^2$-hν grafiğinden E_g değerinin hesabı gösterilmiştir.

Yarı iletkende iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı $\vec{k}$ değerine karşılık gelmiyorsa ($\Delta\vec{k} \neq 0$) bu tür bantlara indirekt bant denilmektedir (Şekil 1.6). İndirekt bantlar arasında geçişlere indirekt bant geçişi denir. İndirekt bant geçişlerinde enerji korunur, fakat momentum korunumu için bir fononun (bir kristal örgüsünde bulunan atomların ortak titreşimlerinin nicesidir. Fiziksel olarak bir parçacık olmadığı için genellikle paçacığımsı olarak adlandırılırlar) emisyonu veya absorpsiyonu gereklidir.

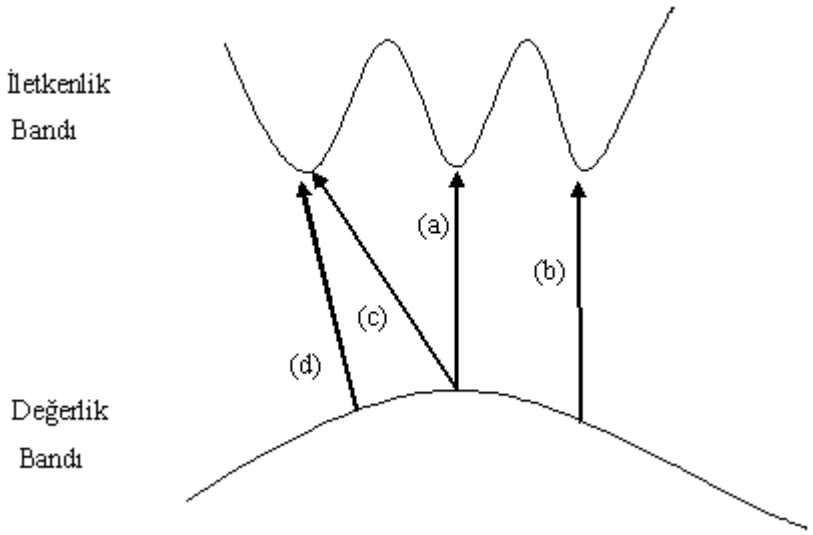
İndirek geçişlerde foton absorpsiyonunun yanı sıra fonon absorpsiyonuda oluşmaktadır.



Şekil 1. 10. İndirek bant geçişi (CB: iletkenlik bandı, VB: valans bandı) [40].

$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2$ ne eşittir. Yani genel olarak $\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$ ile absorpsiyon katsayısı ve E_g arasında bir ilişki vardır. Buradaki n değeri sırasıyla n = 1/2, 1, 3/2, 2 değerlerini

alabilir. Bu değerlerde sırasıyla direk izinli, indirek izinli, direk yasaklı ve indirek yasaklı geçişlere tekabül etmektedir.

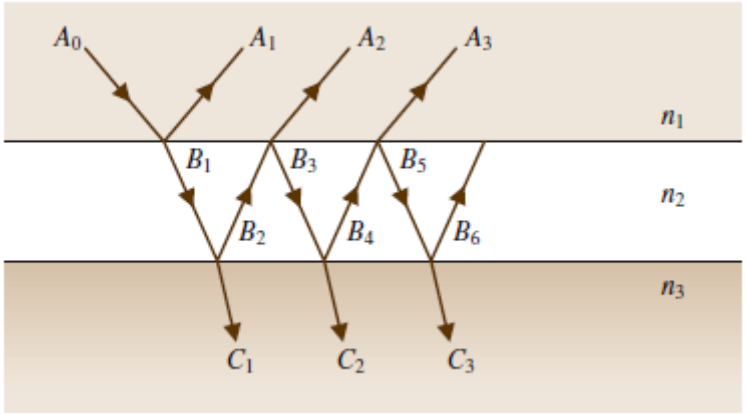


Şekil 1. 11. Bant Geçişleri

(a) İzinli Direk Geçiş, (b) İzinsiz Direk Geçiş, (c) İzinli Dolaylı Geçiş, (d) İzinsiz Dolaylı Geçiş

1. 3. 3. İnce Filmde Yansıma ve Geçirgenlik

İnce film optiğinde gelen ışığın çok fazla yansıması vardır. Yansıma ve geçirgenlik katsayıları çoklu dalga karışım olgusuyla bulunabilir. Bu ilişki Şekil 1. 12' de gösterilmiştir.



Şekil 1. 12. Bir ince film ile kaplanmış yüzeyde çoklu yansıma olayları [40].

İlk gelen A_0 genliğindeki dalgadan sonra çeşitli geçen ve yansıyan dalgalar meydana gelir. Yansımaların ve geçirgenlik katsayıların tanımında genlikleri kullanabiliriz.

$A_1 = A_0 r_{12}$

$A_2 = A_0 t_{12} r_{23} t_{21}$

$A_3 = A_0 t_{12} r_{23}\, r_{21}\, r_{23} t_{21}$

$B_1 = A_0\, t_{12}$

$B_2 = A_0\, t_{12}\, r_{23}$

$B_3 = A_0\, t_{12}\, r_{23}\, r_{21}$

$B_4 = A_0\, t_{12}\, r_{23}\, r_{21}\, r_{23}$

$B_5 = A_0\, t_{12}\, r_{23}\, r_{21}\, r_{23}\, r_{21}$

$B_6 = A_0\, t_{12}\, r_{23}\, r_{21}\, r_{23}\, r_{21}\, r_{23}$

$C_1 = A_0\, t_{12}\, t_{23}$

$C_2 = A_0\, t_{12}\, r_{23}\, r_{21}\, t_{23}$

$C_3 = A_0\, t_{12}\, r_{23}\, r_{21}\, r_{23}\, r_{21}\, t_{23}$ (1. 15)

Burada r_{12} 1. ve 1. ortamda meydana gelen olaydaki dalganın yansıma katsayısı, t_{12} ise yine bu dalganın geçirgenlik katsayısıdır. Faz değişimi filmin kalınlığı d ile değişecektir. $\Phi = (2\pi/\lambda)n_2 d$ dir, λ ise serbest uzaydaki dalga boyudur. Bu dalga $\exp(i\Phi)$ ile bu faz farkı için hesaplanarak çoğaltılabilir. Burada ayrıntılı olarak yansıma ve geçirgenlik hesaplamalarına yer verilmeyecektir.

1. 5. Elektriksel Özellikler

1. 5. 1. Sürüklenme Hızı, Mobilite (Devingenlik) ve İletkenlik

İletkenlikte iki önemli hız vardır. Bunlardan ilki ortalama hız ya da termal hız olarak bilinir. Dejenere olmayan bir yarı iletkenin elektronları için yaklaşık olarak $\sqrt{3k_BT/m_e^*}=10^5$ m/s, bir metal için ise $\sqrt{3E_f/m_e^*}=10^6$ m/s' e eşittir. k_B Boltzman sabiti, T sıcaklık, E_f metalin fermi enerjisi, m_e^* elektronun etkin kütlesidir. Taşıyıcı olay ile seyahat eden elektron arasındaki farka serbest yol denir ve bir elektron için $\ell=\upsilon\tau$' e eşittir. İkinci hız ise sürüklenme hızıdır (υ_d), tüm elektronların hızlarının ortalamasıdır.

$$v_d = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} v_i \qquad (1.16)$$

Katıya dışarıdan herhangi bir kuvvet uygulanmadığında, elektron rastgele hareket eder ve sürüklenme hızı sıfırdır. Dışarıdan elektriksel alan gibi bir kuvvet uygulandığında net bir sürüklenme hızına sahip olurlar. Normalde sürüklenme hızının büyüklüğü ortalama hızdan daha küçüktür. Bu yüzden elektronun ortalama hızını bir dış kuvvet etkilemez. Ancak yüksek elektriksel alanda yarı iletkenlerde yük transferi hariçtir, böyle bir durumda sürüklenme hızıyla ortalama hız karşılaştırılabilir.

Sürüklenme hızı elektrik akımıyla artar. Elektronların yoğunluğu n ve akım yoğunluğu da J ise;

$$J = -en\,\upsilon_d \qquad (1.\ 17)$$

Değerine eşit olur. Burada e elektronun yüküdür. Uygulanan E elektrik alanı da υ_d sürüklenme hızıyla doğru orantılıdır ve orantı sabiti ise μ_e elektron mobilitesidir. Bu durumda sürüklenme hızı,

$$\upsilon_d = -\,\mu_e E \qquad (1.\ 18)$$

eşit olur. Elektron mobilitesi sabittir ve uygulanan alana bağlıdır. Ohm yasasına göre iletkenlik J = σE' e eşittir. O halde iletkenliğin mobilite ile ilişkisi;

$$\sigma = en\mu_e \qquad (1.\ 19)$$

olarak verilebilir. Uygulanan dış kuvvetten dolayı elektronun hızında rastgele saçılmalar meydana gelecektir. Tüm dış kuvvetler F(t) olarak alınırsa;

$$\frac{dv_d}{dt} = \frac{F(t)}{m_e^*} - \frac{v_d}{\tau} \qquad (1.20)$$

Newton'un hareket yasasından da yararlanarak;

$$v_d = \frac{-eE\tau}{m_e^*} \qquad (1.21)$$

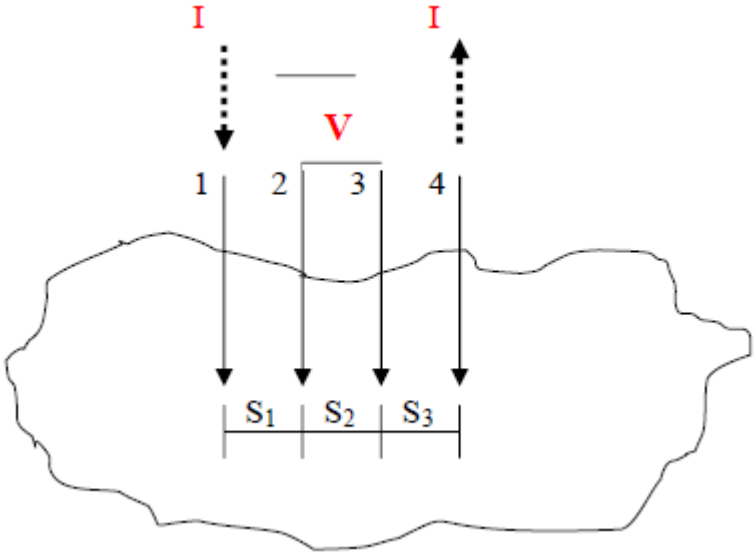
eşitliği verilebilir. Burada τ saçılma süresidir. Mobilite ve iletkenlikte bu saçılma süresiyle ilişkilendirilebilir.

$$\mu_e = e\,\tau / m_e^* \qquad \text{ve} \qquad \sigma = e^2 n\tau / m_e^* \qquad (1.\ 22)$$

ile ifade edilebilir.

1. 5. 1. İnce Filmlerde Özdirenç Ölçümü

Direnç ölçümü için iki nokta ve dört nokta ölçüm tekniği kullanılabilir. Son zamanlarda en çok kullanılan dört nokta ölçüm tekniğidir. Bu yöntem ilk kez 1954 yılında Valdes [41] tarafından önerilmiştir. Aynı sırayla dizilmiş dört özdeş probe bulunur. Bu probelar *W* kalınlıklı numune yüzeyine eşit basınçla dokundurulur. Dıştaki uçlardan sabit *I* akımı geçerken içteki uçlar üzerinden açık devre gerilimi *V* ölçülmektedir (Şekil 1. 13).



Şekil 1. 13. Dört nokta ölçüm metodunun şematik gösterimi [41].

Gerilimin akıma oranından direnç tespit edilebilir. Yanlız ölçüm öncesinde aşağıdaki önkabulleri yapmak gerekir.

- Yarıiletkenin direnci yapının her yerinde eşittir.
- Yüzey düzlemseldir.
- Yüzey yüksek rekombinasyon oranına sahiptir. Yani ölçüm uçlarından enjekte olan azınlık taşıyıcıları uçlara çok yakın noktalarda yeniden birleşmektedirler.
- Dört ölçüm ucu da düz bir çizgi üzerinde ve kontak çapları uçlar arası mesafelere göre çok küçüktür.

Genel olarak uç çapları 50 µm ve uçlar arası uzaklık 1 mm seçilir. I akımının verildiği ucun yakınlarındaki $V(r)$ potansiyeli hesaplanabilir. Eğer sonsuz bir ortama $2I$ şiddetinde noktasal bir akım kaynağının gömüldüğü düşünülürse akım bütün yönlerde küresel olarak yayılacaktır. Bu ortam bir düzlemle bölünürse ki burada düzlem numunenin yüzeyidir, akım dağılımı bozulmadan yarımküre üzerinden gerçer. Akım

düzgün bir dağılım gösterdiği için gerilim yalnızca yarımkürenin yarıçapı r'ye bağlı olur. dr gibi çok küçük bir kalınlık için,

$$dR = \frac{\rho dr}{2\pi r^2} \tag{1. 23}$$

yazılabilir. Potansiyel düşmesi $dV = -IdR$ yerine yazılırsa

$$V(r) = -\frac{I\rho}{2\pi}\int_R^r \frac{dr}{r^2} \tag{1. 24}$$

Denklem (1. 27)' nin integrali alınırsa,

$$V(r) = \frac{I\rho}{2\pi r} \tag{1. 25}$$

elde edilir. Bu durumda V_{23} (1. ve 2. Nokta arasındaki potansiyel fark) potansiyel farkı aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$V_{23} = \frac{I\rho}{2\pi}\left\{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2+s_3} - \frac{1}{s_1+s_2}\right\} \tag{1. 26}$$

Eğer ölçüm uçları arasındaki mesafeler numunenin kalınlığı yanında çok küçükse özdirenç değeri,

$$\rho = 2\pi s\frac{V}{I}(W \gg s) \tag{1. 27}$$

formülü elde edilir.

İnce filmler içinse numune kalınlığı probelar arası mesafeden çok küçüktür. Böyle bir durumda ölçüm merkezden r kadar uzaktaki potansiyel değişimi aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$V(r) = V_o - \frac{I\rho}{2\pi W} ln\frac{r}{a} \tag{1. 28}$$

Burada V_o ölçüm ucu potansiyeli, a kontak çapıdır. Yukarıdaki eşitlik 2 ve 3 nolu ölçüm uçları için kullanılırsa,

$$V_2 - V_3 = \frac{I\rho}{2\pi W} ln\left\{\frac{(s_1+s_2)(s_2+s_3)}{s_1 s_3}\right\} \tag{1. 29}$$

eşitliği elde edilir. Ölçüm uçları arasındaki mesafeler eşitse

$$\rho = \frac{\pi W}{ln2}\frac{V}{I}(W \ll s) \tag{1. 30}$$

ince filmler için özdirenç formülü elde edilir. Deneysel olarak ince filmler üzerindeki dört nokta direnç ölçümleri hacimsel numunerin direnç ölçümlerinden farklı değildir. Ancak bazı durumlarda film kalınlığı ölçüm uçları arasındaki mesafeye yakın olabilir veya film bir altlık üzerine büyütülmüş ise altlık malzemenin türüne bağlı olarak ölçüme etkisi göz önünde bulundurulmalıdır. Genel olarak altlık malzemenin iletken ya da yalıtkan olma durumuna bakılır. Bu durumda hesaplamalara bir düzeltme faktörü dahil edilerek denklem (1. 34)' te görüleceği üzere hesaplamalar yapılır.

$$\rho = 2\pi s\frac{V}{I}F(\frac{W}{s},\rho_s) \tag{1. 31}$$

Burada F düzeltme faktörü W/s ve altlık malzemenin özdirenç değeri ρ_s' ye bağlıdır [41].

2. MATERYAL VE METOT

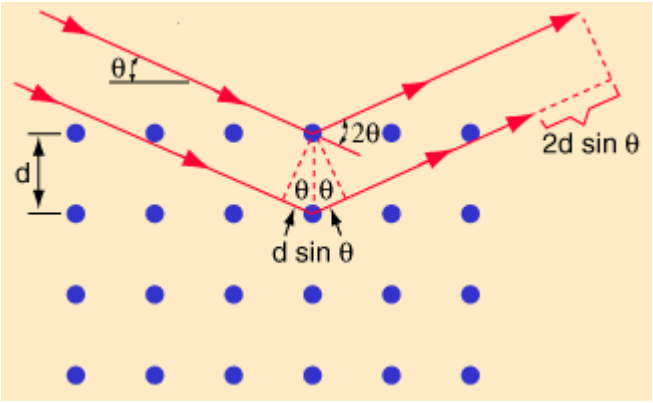
2. 1. Kullanılan Cihazlar

2. 1. 1. X-Işınları Kırınım Desenleri (XRD)

Günümüzde katı ve inorganik malzemelerin analizinde en çok X-ışınları toz difraksiyonu kullanılmaktadır. Bu yöntem sayesinde, düzlemler arası uzaklıklar, birim hücre parametrelerinin ve hacminin hesaplanması, tanecik boyutunun hesaplanması gibi parametreler ölçülebilmekte ve hesaplanabilmektedir.

Burada gerçekleşen olayların temel mantığı Bragg Yasası' na dayanır. Şekil (2. 1)' de görüldüğü gibi X-ışını düzleme belirli bir açıda gelir. Birim hücredeki yapı taşlarının konumu birbirinden farklıdır. X-ışınları düzlemdeki atomlarla çarpıştıktan sonra saçılmaya uğrar. Düzleme geliş ve saçılma açıları iki düzlem içinde aynıdır. Çünkü saçılma Thompson saçılmasıdır. X-ışınının 1. ve 1. demetteki yol farkı ya ışığın dalga boyuna eşittir ya da dalga boyunun tam katlarına eşit olacaktır.

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (2.\ 1)$$



Şekil 2. 1. Bragg Yasası [42].

Bugüne kadar X-ışınlarında belli başlı üç difraksiyon tekniği geliştirilmiştir.

1) Laue Metodu

a) Laue Transmisyon Metodu

b) Laue Geri Difraksiyon Metodu

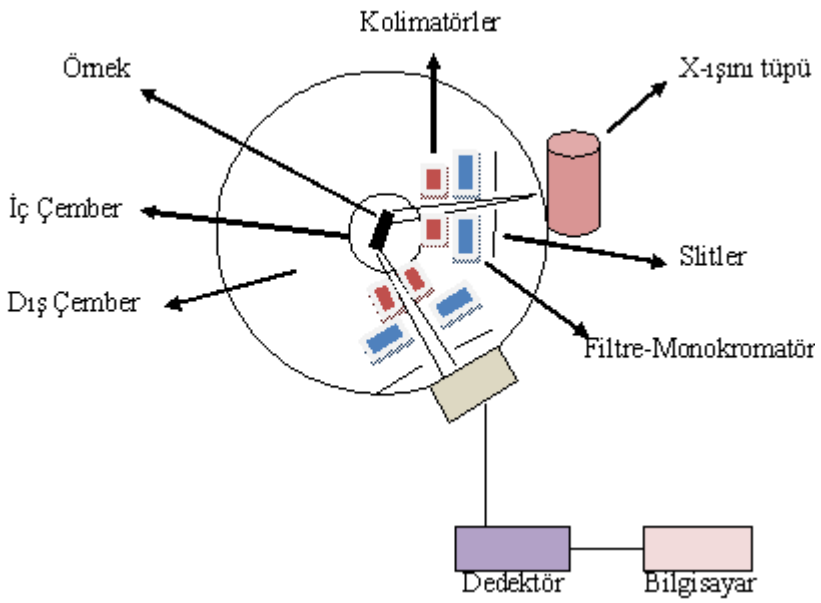
2) Döner Kristal Metodu

3) Difraktometre Metodu

a) X-ışınları Toz Difraktometresi

b) X-ışınları Tek Kristal Difraktometresi

Bunlardan ilk ikisi gerek veri kaybından dolayı gerekse elde edilen verilerin analiz süresinin uzun olmasından dolayı pek kullanılmamaktadır. Aşağıda Şekil 2. 2' de XRD cihazının yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2. 2. X-ışını difraktometre cihazının şeması.

İç içe geçmiş iki çember bulunur. İç çemberin içerisinde örnek bulunur. Dış çemberin üzerinde ise sintilasyon dedektörü bulunur. Difraktometrenin içinde ise X-ışını tüpü vardır. Tüpten çıkan X-ışınlarının dalga boyu sabittir. Örneğe gelen ilk X-ışınına primer X-ışını denir. Difraksiyona uğrayana ise seconder X-ışını denir. Difraksiyona uğramış X-ışınları çember üzerindeki dedektöre gelerek elektronik sinyallere dönüştürülür. Difraktometrenin giriş ve çıkışında slitler bulunur. Daha sonra filtreler ya da

monokromatörler yer alır. Böylece polikromatik X-ışını monokromatik X-ışınına dönüştürülür. Sistemde ayrıca kolimatörler de yer alır. Kolimatörler dağınık X-ışınlarını toplar. Dış çemberin dönme hızı iç çemberin dönme hızının iki katı olmalıdır. Hız aynı olursa dedektör gelen X-ışınını algılayamaz.

İnce filmlerin kristal yapıları $CuK\alpha_1$ radyasyon kaynaklı Bruker AXS D8 Advance Model x-ışınları difraksiyon cihazından elde edilen veriler yardımıyla doğrulanacaktır. XRD verilerinden yararlanılarak CBD metoduyla elde edilen filmlerin kristal yapılarının yanı sıra aşağıda belirtilen makro ve mikro parametreleri belirlenebilir. Her bir parametreyi bulmamızda yardımcı olan denklemler ilgili kavramın karşısında belirtilmiştir;

Birim hücre parametreleri (a, b, c, α, β, γ)

Kübik a=b=c, α=β=θ=90° $$d^2 = \frac{a^2}{h^2+k^2+l^2} \quad (2.\ 2)$$

Tetragonal a=b≠c α=β=θ=90° $$d^2_{hkl} = \frac{1}{\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}} \quad (2.\ 3)$$

Ortorombik a≠b≠c α=β=θ=90 $$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2} \quad (2.\ 4)$$

Rombohedral a=b=c α=β≠θ=90° $$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+kl+hl)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}{a^2(1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha} \quad (2.\ 5)$$

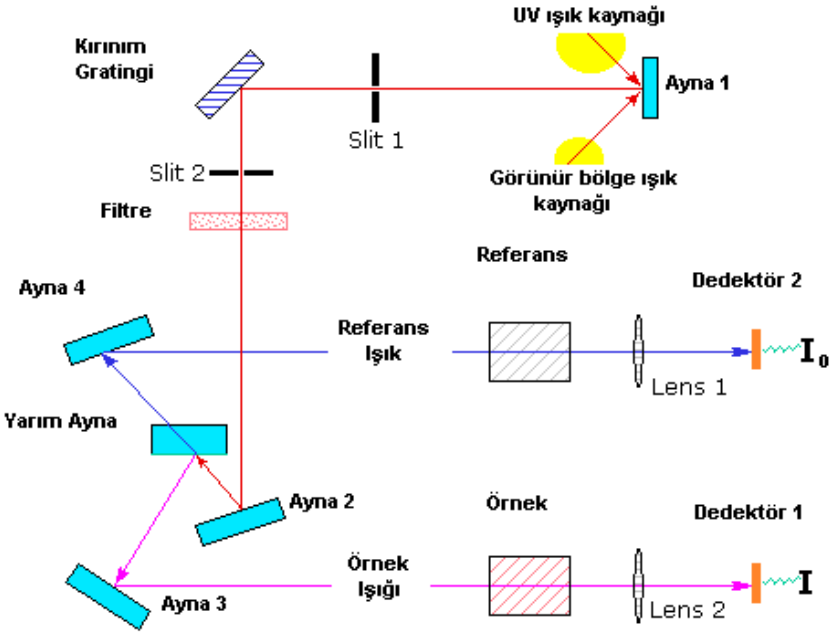
Hekzagonal a=b≠c α=β=90° θ =120° $$d^2_{hkl} = \frac{1}{\frac{4(h^2+hk+k^2)}{3a^2}+\frac{l^2}{c^2}} \quad (2.\ 6)$$

Monoklinik a≠b≠c α= θ=90°≠β $$d^2_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{\frac{h^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}+\frac{2hl}{ac}\cos\beta}{\sin^2\beta}+\frac{k^2}{b^2}}} \quad (2.\ 7)$$

Triklinik a≠b≠c α≠β≠θ≠90°

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{\frac{k^2}{a^2}\sin^2\alpha+\frac{k^2}{b^2}\sin^2\beta+\frac{2hk}{ab}(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)+\frac{2kl}{bc}(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)\frac{2lk}{ca}(\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta)}{(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma)-2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma} \quad (2.\ 8)$$

2. 1. 1. UV-VIS (Ultraviolet And Visible Spectroscopy)

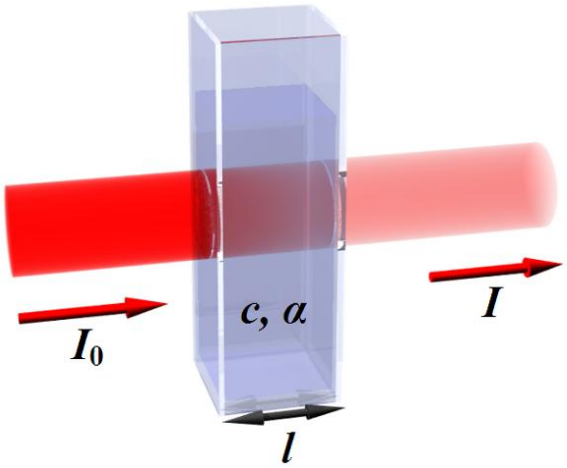


Şekil 2. 3. Çift kanallı UV-VIS cihazının yapısı [43].

Şekil 2. 3' te çift kanallı bir UV-VIS cihazının şematik şekli verilmiştir. Prizmalar ya da kırınım gratingleri sayesinde UV ya da görünür bölge ışık kaynağı tarafından gönderilen ışık bileşenlerine ayrılır. Yarım ayna yöntemiyle de her monokromatik ışık iki eşit yoğunlukta ayrılır. Işığın biri örnekten geçerken diğeri de referanstan geçer. İnce film ölçümlerinde ise referans olarak temiz boş cam kullanılır. Bu ışık demetlerinin yoğunluğu elektronik dedektörlerle ölçülerek karşılaştırılır. Referans ışığının yoğunluğu az ya da hiç ışık absorplanmadığı için I_0 değerindedir. Örnek ışık yoğunluğunda ise ışığın belirli bir miktarı absorplanacağı için I değerinde olacaktır (Şekil 2. 4). Lambert-Beer yasasına göre;

$$A = \text{Log } Io/I, \qquad T = I/Io \qquad (2.\ 9)$$

Eğer numune herhangi bir absorpsiyon yapmıyorsa, A: 0 ve T: 1 dir. Absorpsiyon aynı zamanda absorpsiyon katsayısı, ışığın numune içinde aldığı yol ve derişimle doğru orantılıdır. $A = \varepsilon Lc$.



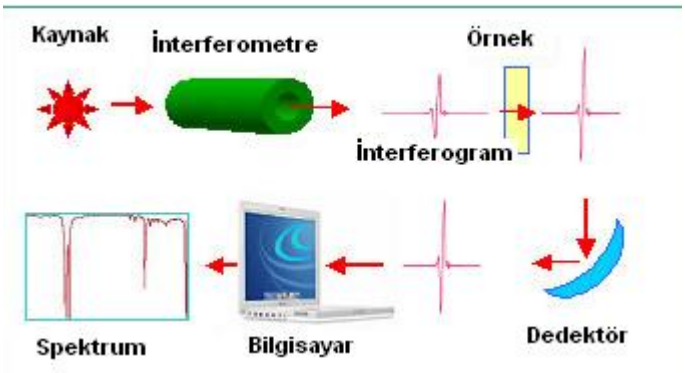
Şekil 2. 4. Işığın numune içinden geçişi [44].

2. 1. 2. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Monokromatörlü spektrometrelerde belli bir anda, ayarlanan tek dalga boyunda bilgiler elde edilir. İkinci bir dalga boyundaki spektroskopik bilgi, başka bir zaman ya da ardışık olarak monokromatörün taratılmasıyla elde edilir. Alınan bilgiler sadece zamanla değişir. Yani spektrum, dalga boyu ve dalga sayısı yerine zamanın fonksiyonu olur. Bu işlem interferometreler yardımıyla yapılır. Elde edilen spektruma interferogram denir. İnterferogram, klasik spektrumun Fourier Transformudur. Bu yüzden de interferograma, ters Fourier Transformu uygulanarak, klasik spektruma geçilir.

FTIR-Spektroskopisinde kaynaktan gelen ışın tüm dalga boylarında monokromotör ve yarığı geçmeksizin örneğe düşer. Bu nedenle duyarlılık artar. Ayırma gücü yüksektir ve sonuçlar hızlı alınır. Çünkü dalga boyu taramasına zaman harcanmaz ve işlem bilgisayar kontrollüdür.

FTIR normal IR bölgenin yanı sıra, Uzak-IR bölgede (10-400cm^{-1}) özellikle inorganik yapıların aydınlatılmasında kullanılır. Kristal enerjilerinin ve yarıiletken geçiş enerjileri FTIR ile bulunabilir.



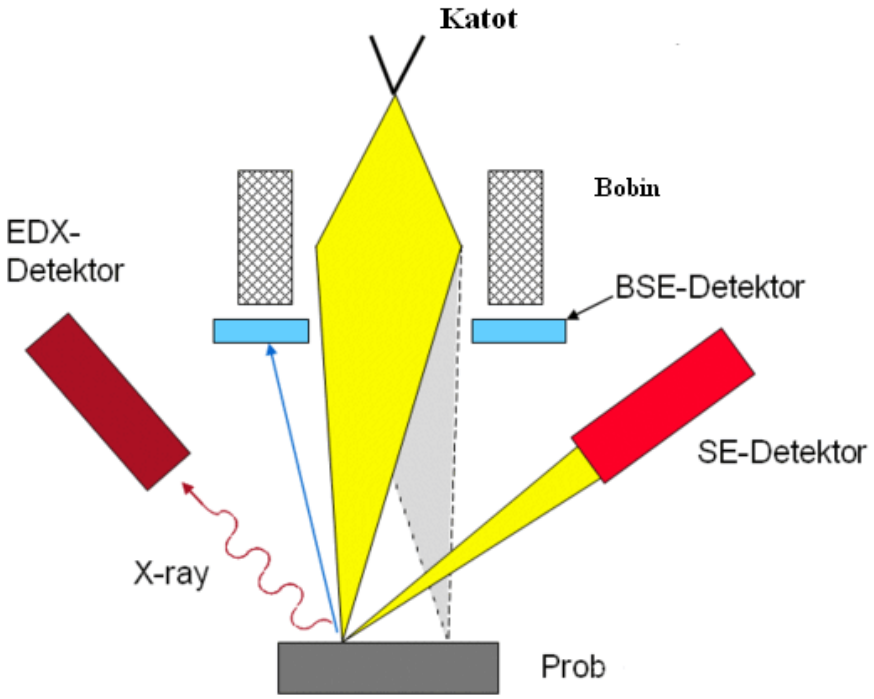
Şekil 2. 5. FTIR cihazının basit yapısı [45-47].

Şekil 2. 5' dE görüldüğü gibi ışık kaynaktan, herhangi bir yarık ya da monokromotörden geçmeden örnek üzerine düşer. Numuneden dedektöre gelen ışık işlenerek bilgisayara aktarılır. Bilgisayarda dedektörden gelen interferogramlar, ters Fourier Transformu uygulanarak, klasik spektruma geçilir [45-46].

2.1.3. AFM (Atomıc Force Mıcroscobe) ve SEM (Scanıng Electron Mıcroscobe)

SEM, yüksek enerjili elektron ışınıyla numuneyi tarayarak numune yüzeyini görüntüler. Elektronların numuneyi oluşturan atomlarla etkileşmesi sonucu sinyaller oluşur. Üretilen bu sinyaller numunenin yüzey topolojisi, kompozisyonu ve elektriksel iletkenliği gibi özellikleri hakkında bilgi içerir. SEM tarafında üretilen sinyaller; ikincil elektronları, geri saçılan elektronları (BSE), karakteristik x-ışınlarını, katodolüminesans, ve iletim elektronları içerir. Sinyallerin tüm tiplerini belirlemek için özel dedektörler gerekmektedir. Tek bir makine üzerinde genelde bütün veriler tespit edilemez. Sinyaller, numune yüzeyinin yakınındaki veya yüzeyindeki atomlarla elektron ışınının etkileşmesi sonucunda oluşur. SEM, numune yüzeyinin çok yüksek çözünme görüntüsünü verebilir. Numune yüzeyinin aşağı yukarı 1-5 nm boyutunu detaylandırarak açığa çıkarır. Taramalı elektron mikroskopları (SEM), bir numunenin yüzey yapısını anlamak için kullanılan karakteristik üç boyutlu görüntüsünü veren çok büyük alan derinliğine sahiptir. Geri saçılmış elektronlar (BSE), elastik saçılmayla örnekten yansıyan elektron ışınlarıdır. BSE, karakteristik x-ışınlarından oluşan spektrum aracılığıyla analitik SEM görüntüleri için kullanılır. BSE sinyalinin yoğunluğu numunenin atom numarası (Z) ile ilgili olduğu için BSE numunede ki farklı elementlerin dağılımı hakkında bilgi sağlayabilir. Karakteristik x-ışınları, elektron ışınının numunenin iç kabuğunda bulunan bir elektron yer değiştirdiği zaman

yayınlanır. Boşalan yer yüksek enerjili elektronlar tarafından doldurularak, karakteristik x-ışınlarının oluşmasına neden olur. Bu karakteristik x-ışınları numunelerin bileşimini oluşturan elementlerin miktarını belirlemek için kullanılır [48-49]. Şekil 2. 6' dA taramalı elektron mikroskobunun (SEM) şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2. 6. SEM mikroskobunun yapısı [50].

Filmlerin yüzey özellikleri EVO40-LEO marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiş ve filmlerin elemental analizleri bu cihaza bağlı Enerji Dispersive X-ray Analysis (EDX) sistemi yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

İnce filmlerin kalınlığı Beeco Nanoscope marka atomik kuvvet mikroskobuyla (AFM) tayin edilmiştir.

Birkaç atomdan 100 µm kalınlığa kadar olan filmler ince film olarak tanımlanır ve bu değerden daha büyük kalınlığa sahip olan filmler kalın film olarak kabul edilir. Eğer üretilen filmler girişim deseni verirlerse filmlerin kalınlığını belirlemek için zarf metodu da kullanılabilir.

2.1.5. NMR (Nuclear Magnetıc Resonance)

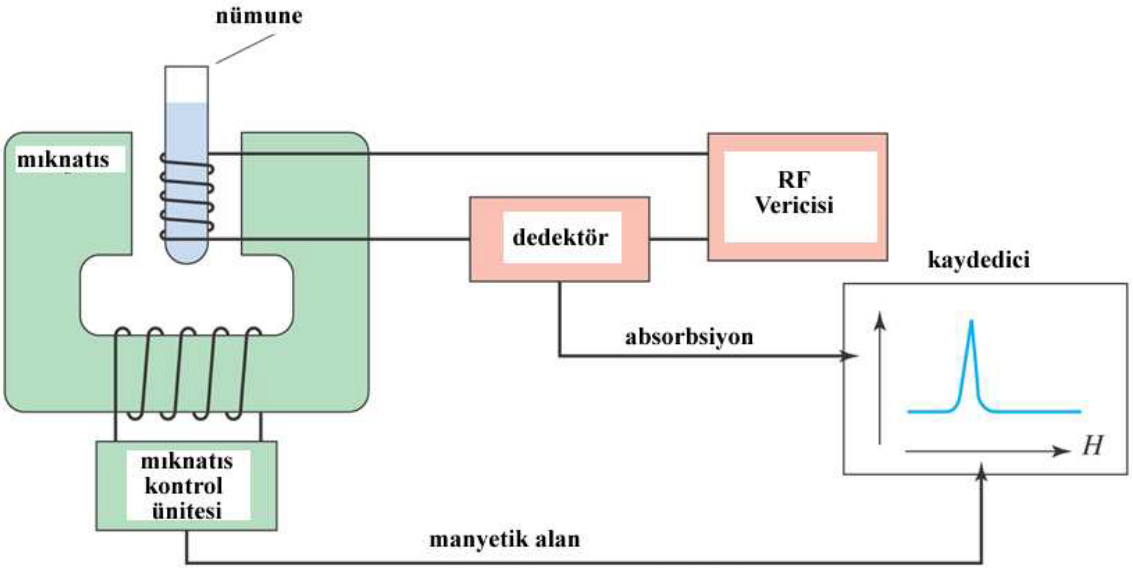
Kuvvetli manyetik alan içerisinde bazı çekirdeklerin enerjileri iki veya daha fazla kesikli enerji düzeylerine yarılmaktadır. Bu çekirdeğin manyetik özelliğine bağlı bir olaydır. Manyetik alan etkisiyle oluşan bu düzeyler arasındaki geçişlerde elektromanyetik ışının belirli dalgaboyu bölgesinde absorplanmasıyla olmaktadır. Bu bölge 3-3000 m dalgaboyu aralığında, elektromanyetik spektrumun radyo dalgaları bölgesindedir.

Atomu oluşturan yüklü tanecikler protonlar ve elektronlardır. Elektronların kendi eksenleri etrafında dönmelerine "spin" hareketi denir. Atom çekirdeklerinin çoğu da spin hareketi yapar. Elektronun ve en basit çekirdek yapıtaşları olan proton ve nötronun spin kuantum sayısı, I, veya spin değerleri 1/2' dir. Atom çekirdeklerinde proton ve nötron sayıları çift sayılı ise (^{4}He, ^{12}C, ^{16}O çekirdeklerinde olduğu gibi) bu çekirdeklerin net spini yoktur (I=0). Eğer çekirdekteki nötron ve proton sayıları tek sayılı ise, yani atom numarası çift sayılı ise, çekirdeğin net spini tam sayılıdır. Örneğin, ^{2}H, ^{6}Li ve ^{14}N gibi çekirdeklerin net spini I =1'e, ^{10}B çekirdeğinin net spini 3' e eşittir. Çekirdekteki proton sayısı veya nötron sayısı tek sayılı ise, spini yarımlı değer alır. Buna örnek olarak, spini 1/2 olan ^{1}H,^{13}C, ^{15}N, ^{19}F, ^{31}P, ^{57}Fe, spini 3/2 olan ^{7}Li, ^{11}B, ^{79}Br, ^{81}Br, ^{35}Cl, ^{37}Cl, ^{23}Na, ^{53}Cr,^{63}Cu, ^{61}Ni, spini 5/2 olan ^{55}Mn, ^{127}I ve spini 7/2 olan ^{59}Co çekirdekleri verilebilir.

Atom çekirdeğinin manyetik alandaki davranışından yararlanarak, organik ve inorganik yapıların tayininde kullanılan, çekirdek tarafından radyofrekansı ışınlarının absorpsiyonunu esas alan yönteme Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskobisi (NMR) denir. Şekil 2. 7' de bir NMR spektrometresi görülmektedir.

NMR spektrometresinde kullanılan mıknatıs elektromıknatıs veya sürekli mıknatıs olabilir. Elektromıknatısın manyetik alan değeri daha kolay değiştirilebildiğinden hem manyetik alan taraması hem de birkaç çekirdeğin aynı spektrometre ile incelenebilmesi mümkün olur. Ancak elektromıknatısın açığa çıkan ısı nedeniyle çok iyi soğutulması gerekir. Ayrıca elektromıknatısın kararlılığı kolayca sağlanamaz. 220 MHz ve daha büyük değerleri uygulayan cihazlarda süper iletken mıknatıslar kullanılır ve bunların sıvı helyum sıcaklığında (4 K) çalıştırılması gerekir. Mıknatısın kutupları arasında 2-3 cm' lik bir uzaklık bulunur. Işık kaynağı olarak bir radyo frekans jeneratörü kullanılır. Radyo frekans ışını, manyetik alan yönüne dik olacak biçimde numuneye uygulanır.

Normal uygulamalarda radyo frekans jeneratörünün yaydığı frekansın sabit kalması sağlanır ve manyetik alan değeri uygun bir elektronik devre yardımı ile değiştirilir. Çift rezonans yönteminin uygulandığı durumlarda ise manyetik alan değeri sabit tutulur ve ana radyo frekans kaynağının yaydığı ışının frekansı taranır. Bu sırada ikinci radyo frekans kaynağı ise seçilen belli bir çekirdeği ışınlamakta kullanılır. Spektrometrenin dedektörü olarak bir radyo frekans dedektörü kullanılır. Rezonans olduğu zaman dedektör bu olayı bir gerilim düşmesi olarak algılar. NMR spektrometrelerinde ayrıca piklerin altındaki alanları ölçebilmek için pik alanlarını integre edecek elektronik bir devre yerleştirilmiştir [51-52].



Şekil 2. 7. NMR spektrometresi [51].

2.1.6. pH Metre

Çalışmalar esnasında çözeltilerin pH ölçümleri için Jenko marka 6230N model pH metre kullanılmıştır.

2.1.7. Analitik Terazi

Kullanılacak kimyasalların tartımları 0,0001 g duyarlılıktaki Ohaus EP214C marka analitik terazide yapılmıştır.

2.1.8. Saf Su Cihazı

Deneysel çalışmalar boyunca ihtiyaç duyulan suyun elde edilmesinde Nüve marka NS108 model saf su cihazı kullanılmıştır.

2.1.9. Mikropipet

Çözelti hazırlama ve aktarım işlemlerinde Microlit marka 10-100 μL, 100-1000 μL arasında ayarlanabilen mikropipetler kullanılmıştır.

2.1.10. Etüv

Cam ve plastik malzemelerin ve sentezlenen ksantatların kurutulması için 250 °C sıcaklığa kadar ısıtılabilen Elektromag marka 6040 P model etüv kullanılmıştır.

2.1.11. Buzdolabı

Deneylerde kullanılan çözeltilerin saklanması ve numunelerin soğutulma işlemlerinde Indesit marka buzdolabı kullanılmıştır.

2.1.11. Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı

Ksantatların sentezi için Elektromag marka M22 model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

2. 1. Çözeltilerin ve Kimyasal Banyoların Hazırlanışı

2.1.1. Ksantatların Sentezi

İzopropil ksantat literatüre göre sentezlendi. 3,74 g KOH (0,067 mol), 4,5 ml CS_2, 6 ml izopropil alkol ve 9 ml benzen geri soğutucu altında ısıtıldı. 20 dk. Karışım 35 °C' de, yaklaşık 45 dk. 45 °C' de ısıtılarak karıştırıldı. Daha sonra 60 °C' de 1 saat daha karıştırıldı. Oluşan yaklaşık 9 gramlık ürün süzüldü. Süzüldükten sonra sürekli etanol ile yıkanıp, kristallendirildi. 48-72 saat arası etüvde kurutularak saflaştırıldı [53-57].

2.1.1. Stok Çözeltilerinin Hazırlanışı

Kullanılacak elementin nitrat tuzundan derişimi 0,1 M olacak şekilde hazırlandı. Günlük olarak kullanılan çözeltilerin hepsi buzdolabında saklandı.

2.1.2. Taban Malzemelerin Temizlenmesi İçin Hazırlanan Yıkama Çözeltileri

Her taban malzeme kimyasal banyoya daldırılmadan önce, deterjanla yıkandıktan sonra sırayla % 1' lik (v/v) HNO_3, % 1' lik (v/v) HF ve % 1' lik (w/v) KOH çözeltisine daldırılarak temizlenmiştir. Üretilen filmler banyodan çıkarıldıktan sonra arka tarafları % 1' lik HCl asit çözeltisine daldırılmış pamukla silinmiştir. Aynı zamanda üretilen her film saf su ile yıkanmıştır.

2.1.3. Reaktiflerin Hazırlanışı

0,1 M $Cu(NO_3)_1.3H_2O$: 2,4160 g analitik saflıkta $Cu(NO_3)_2.3H_2O$' dan alınıp, bir miktar su ile çözüldükten sonra 100 mL' lik balon jojeye aktarılıp, ayar çizgisine kadar su ile tamamlanmıştır.

0,1 M $Fe(NO_3)_2.9H_2O$: 4,0400 g analitik saflıkta $Fe(NO_3)_2.9H_2O$' dan alınıp, bir miktar su ile çözüldükten sonra 100 mL' lik balon jojeye aktarılıp, ayar çizgisine kadar su ile tamamlanmıştır.

0,1 M $Ni(NO_3)_1.6H_2O$: 2,9081 g analitik saflıkta $Ni(NO_3)_2.6H_2O$' dan alınıp, bir miktar su ile çözüldükten sonra 100 mL' lik balon jojeye aktarılıp, ayar çizgisine kadar su ile tamamlanmıştır.

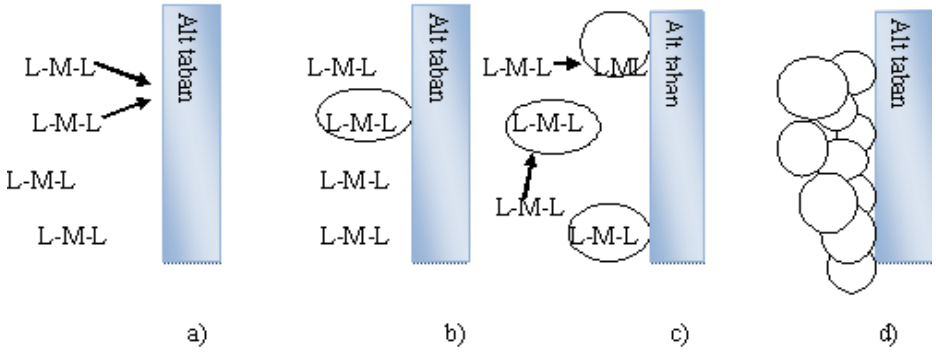
0,1 M $Co(NO_3)_1.6H_2O$: 2,9104 g analitik saflıkta $Co(NO_3)_2.6H_2O$' dan alınıp, bir miktar su ile çözüldükten sonra 100 mL' lik balon jojeye aktarılıp, ayar çizgisine kadar su ile tamamlanmıştır.

0,1 M Potasyum İzopropil Ksantat: 1,7433 g Potasyum İzopropil Ksantat' dan alınıp, bir miktar su ile çözüldükten sonra 100 mL' lik balon jojeye aktarılıp, ayar çizgisine kadar su ile tamamlanmıştır.

2.1.5. Kimyasal Banyoların Hazırlanışı

2.1.5.1. Demir ve Nikel Ksantat Filmlerinin Kimyasal Banyoları

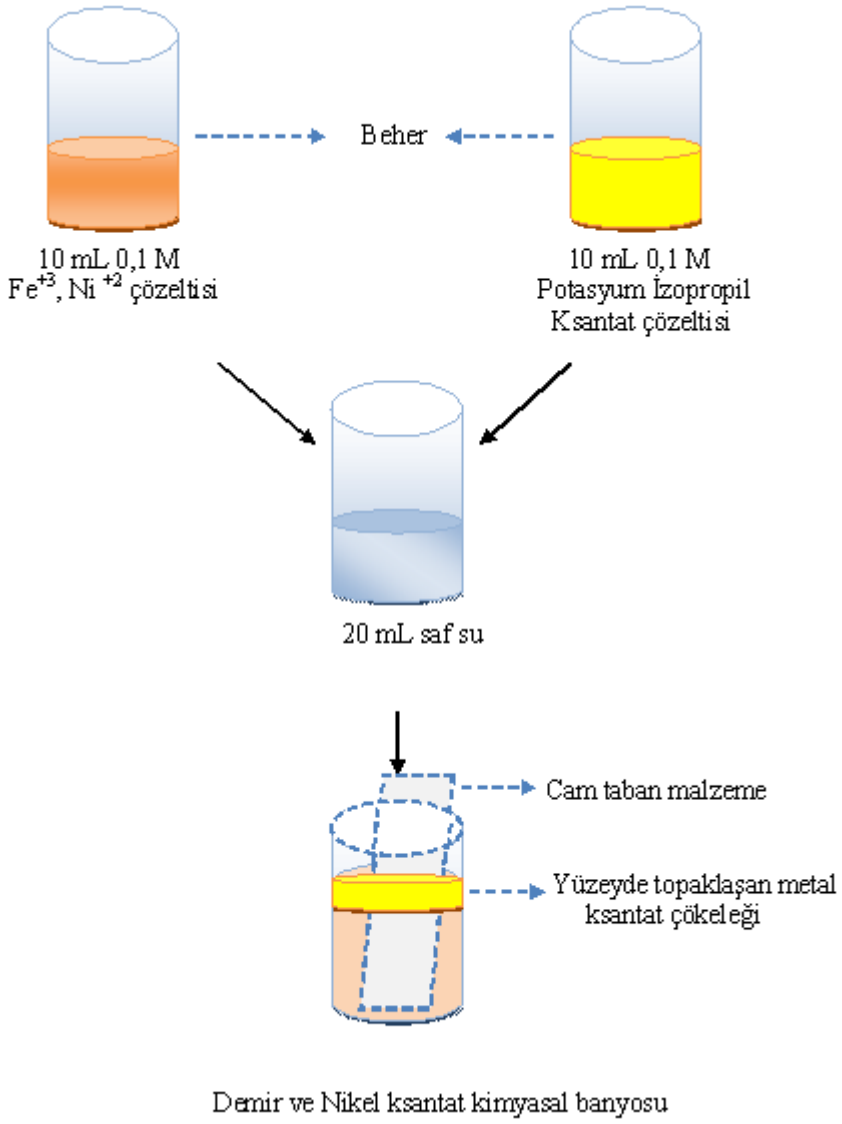
Bir behere 20 mL su konup üzerine 10 mL 0,1 M Fe^{+3} ve 10 mL 0,1 M potasyum izopropil ksantat ilave edilmiştir. Temizlenen cam taban malzemeler banyo içerisine daldırılmıştır. Demir ve nikel ksantat filmlerinin oluşum mekanizması, bilinen kimyasal banyo depolama (CBD) yönteminkinden biraz daha farklıdır. Kimyasal banyo depolama yönteminde iyon-iyon mekanizması görülürken, geliştirilen bu metotta kompleks oluşum mekanizması görülmekte ve dibe doğru çökme yerine çökelek yüzeye doğru çıkmaktadır. Kompleks oluşum mekanizması (aslında iyon-iyon mekanizması) Şekil 2. 9' da verilmiştir. Şekil 2. 8' de de banyonun hazırlanışı gösterilmiştir.



Şekil 2. 8. Kompleks-Bozunma Mekanizmasıyla İlgili Olası Basamaklar

a) L-M-L kompleksinden oluşan parçacıklar alt tabana doğru difüze olurlar. **b)** Kompleks, alt taban üzerinde ve çözelti içinde LML bileşiği halinde yüzeye tutunur. **c)** LML çekirdekleri daha fazla kompleks türün oluşumu ve soğurmayla büyür. **d)** Çekirdekler birbirleriyle yapışarak filmi oluştururlar. (M: metal, L: ligand)

Aslında bu mekanizma bütün ksantatlar gibi yüzey aktif maddelerin metallerle oluşturdukları komplekslerle elde edilen ince filmler için geçerlidir.

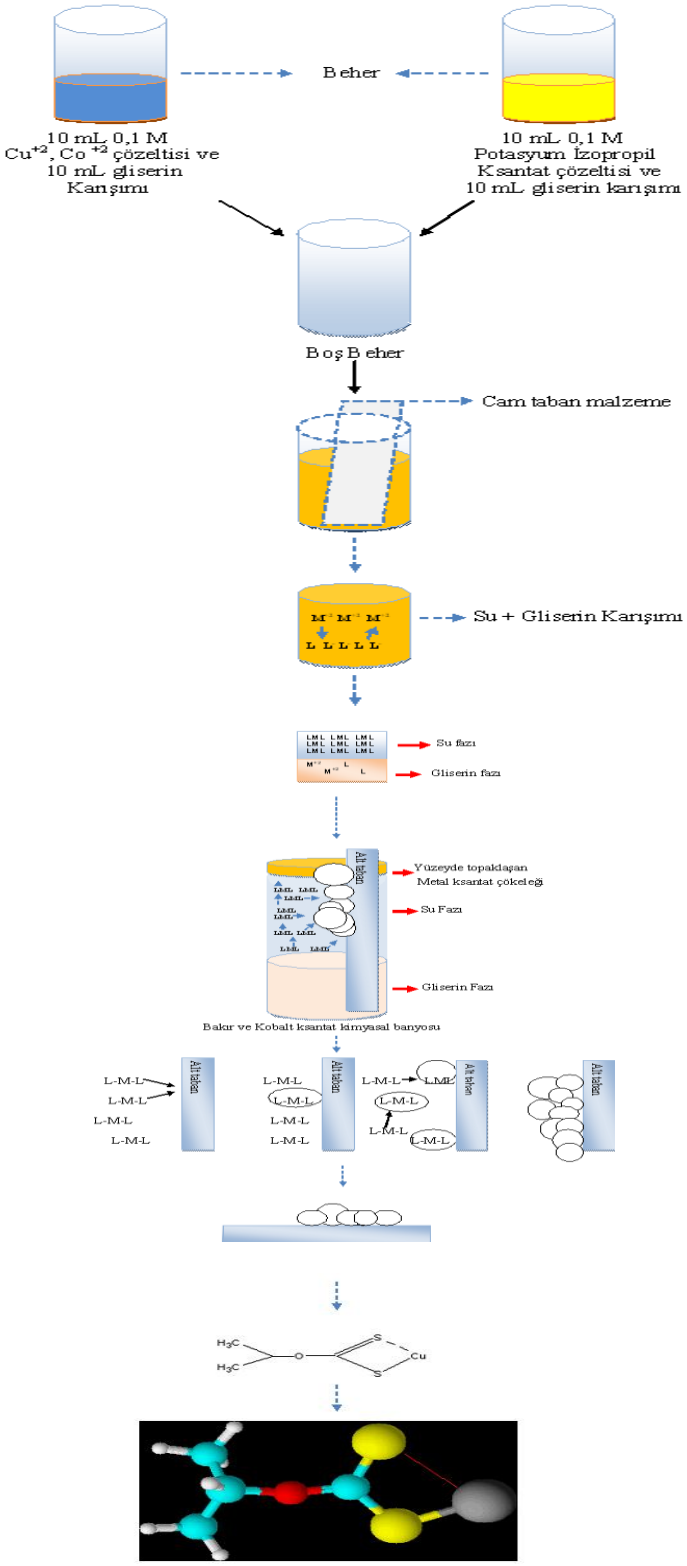


Şekil 2. 9. Demir ve nikel ksantat kimyasal banyolarının hazırlanışı.

2.1.5.1. Bakır ve Kobalt Ksantat Filmlerinin Kimyasal Banyoları

Bir behere 20 mL su konup üzerine 10 mL derişik gliserin içinde karıştırılmış 10 mL 0,1 M Cu^{+2} ve 10 mL derişik gliserin içinde karıştırılmış 10 mL 0,1 M potasyum izopropil ksantat ilave edilir. Banyonun içine temizlenip hazırlanan cam taban malzemeler daldırılır. Demir ve nikel ksantat filmlerinin oluşum mekanizmasında olduğu gibi, bakır ve kobalt ksantatların filmlerinin oluşumunda da iyon-iyon mekanizması görülür ve yine dibe doğru çökme yerine çökelek yüzeye doğru çıkmaktadır. Ayrıca bakır ve kobalt ksantat filmlerinin üretimi diğerlerine göre daha zordur. Çünkü gliserin eklenmez ise en küçük bir mekanik etkiyle bile yüzeyde

topaklaşmış çökelekler görülür. Yoğunluğu yüksek gliserinin su fazında metal ile ksantat arasında bir ara faz oluşturması sayesinde kompleks oluşumu yavaşlatılabilir. Altta yoğunluğu fazla gliserin kalırken su fazı üstte yer alır. Metal ve izopropil ksantat faz geçişiyle su fazına geçer. Bu faz geçişi sırasında sudaki çözünürlüğü düşük olan metal ksantatların çökeleği oluşurken; bir taraftan kompleksin bir kısmı cam taban yüzeye difüzlenerek tutulurken, bir taraftan da kompleksin diğer kısmı suyun üst kısmında topaklaşıp çökelek oluşturarak yüzmeye başlar. Şekil 2. 10'de banyonun hazırlanışı gösterilmiştir.



Cam taban yüzeyde oluşan örnek bir bakır ksantat

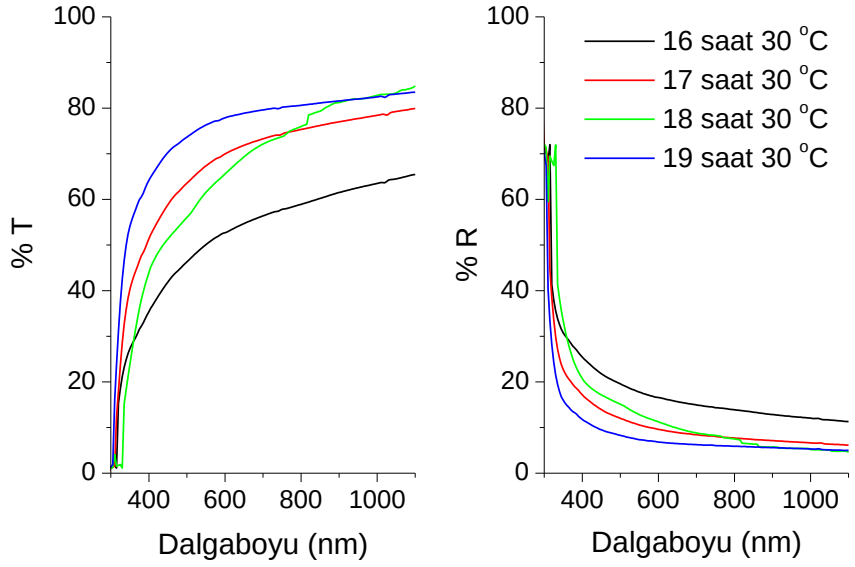
Şekil 2. 10. Bakır ve kobalt ksantatların kimyasal banyolarının hazırlanışı ve filmlerin oluşumu.

3. BULGULAR

3. 1. Elde Edilen Filmlerin Optik Özellikleri

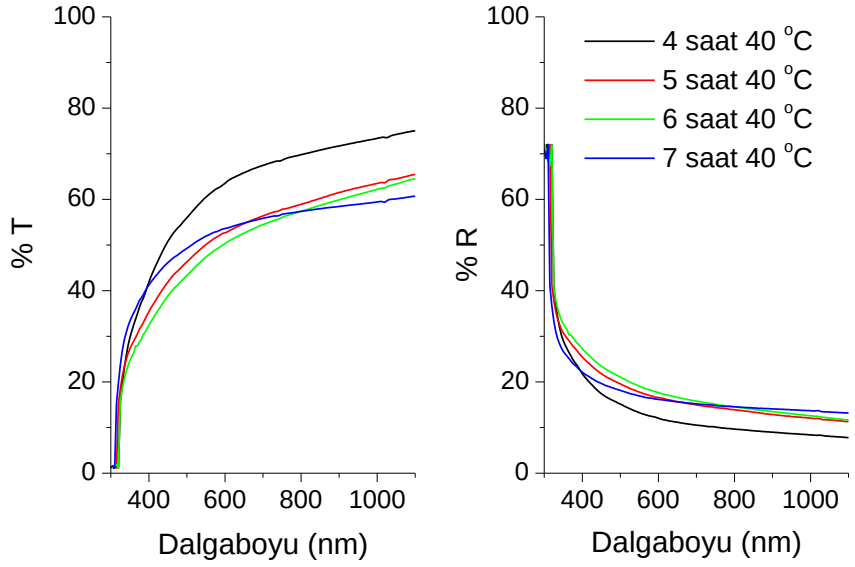
3.1.1. Demir Ksantatların Optik Özellikleri

Öncelikle demir ve ksantatların derişim parametreleri tarandı. 0,1-0,01-0,001 molardan en iyi parametre 0,1 M seçilmiştir. Diğer derişimlerde çok az film oluşumu görülmüştür. 0,01-0,001 M derişimlerinde oluşan filmlerin kalitesi düşük olduğu için incelemeye gerek görülmemiştir. 0,1 M da elde edilen filmler de ise sıcaklık ve süre için uygun bir parametre belirlenmeye çalışılmıştır. 30 °C de geçirgenlik dikkate alındığında en uygun depolama süresi 18 ve 19 saat iken; 40 °C de 4 saat; 50 °C de 4 saat olarak belirlenmiştir. Süreden tasarruf etmek için 30 °C de ki parametrelerle devam edilmemiştir. 40 °C de 4 saat; 50 °C de 4 saat seçiminde ise 50 °C 4 saat de ki geçirgenlik eğrisi % 80 lerden başladığı için en uygun depolama süresi olarak seçilmiş ve bundan sonraki işlemlerde bu depolama sıcaklığı ve süresi tercih edilmiştir. Aynı zamanda 50 °C 7 saatten sonra demir ksantat kompleksinin sulu çözeltide kolloidal olarak dağıldığı gözlenmiştir.

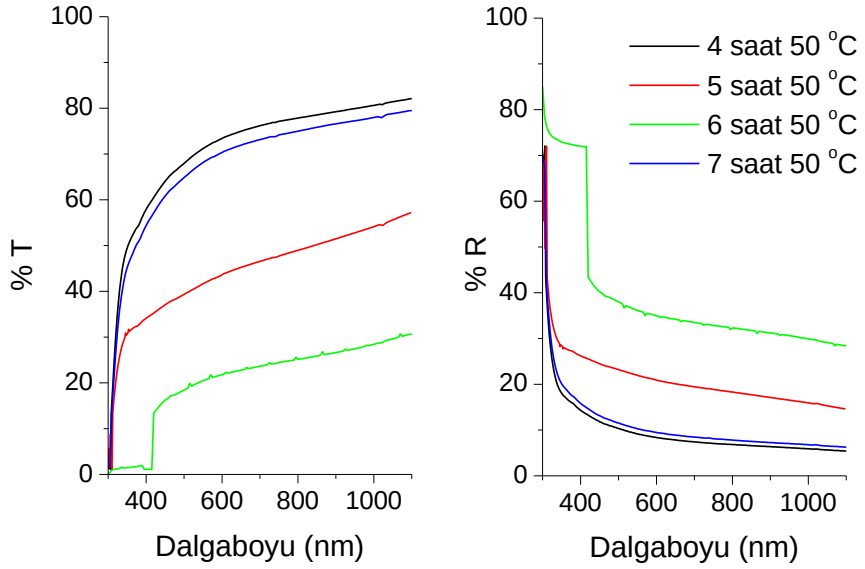


Şekil 3. 1. Demir ksantatın 30°C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği

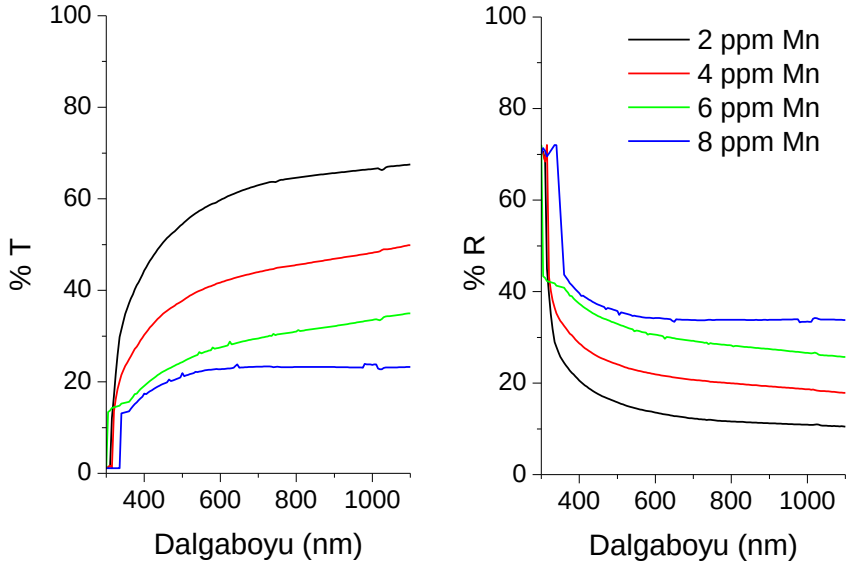
Şekil 3.1., 3.2. ve 3. 3. de % T - % R grafiğinde beklendiği gibi 16 saat depolama süresinin dışında depolama süresi arttıkça aradaki farkın da arttığı görülmüştür. T + R + Abs. = 1 olduğu için bu aradaki fark absorpsiyona eşittir. Işığın bir kısmı da cam üzerindeki film tarafından tutulmuştur. Bu fark depolama sıcaklığı 40 °C de depolama süresi arttıkça azaldığı, aynı şekilde depolama sıcaklığı 50 °C depolama süresi arttıkça % T - % R arasındaki farkın azaldığı görülmüştür. 30 °C de bunun aksine olmasının nedeni 16 saat ve sonrası gibi uzun depolama sürelerinde demir ksantat filmlerinin doygunluğa ulaştığı anlaşılmıştır. Bu süreden sonrasına devam edilirse daha fazla film oluşmayacağı ve film kalınlığının artmayacağı anlaşılmıştır. Elde edilen filmlerin kalınlıklarının bekleme süresi arttıkça arttığı görülmüştür.



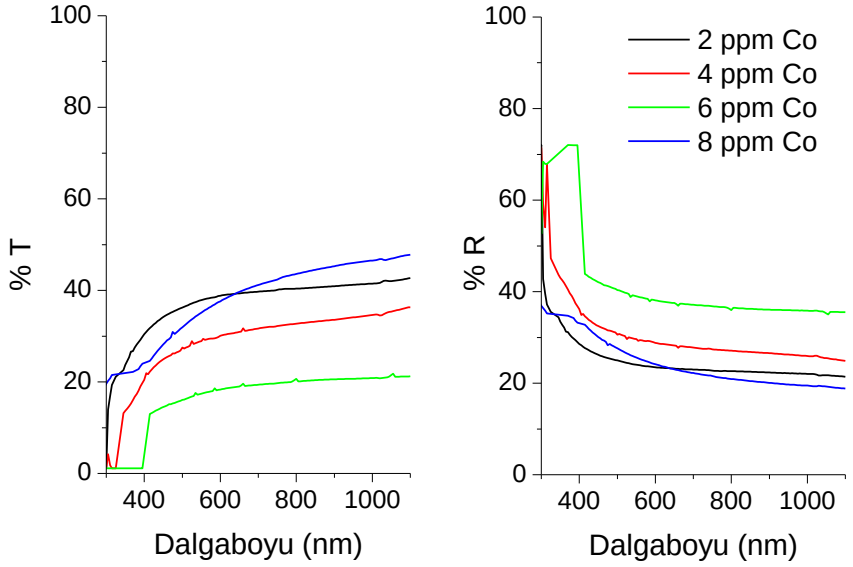
Şekil 3. 2. Demir ksantatın 40°C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği



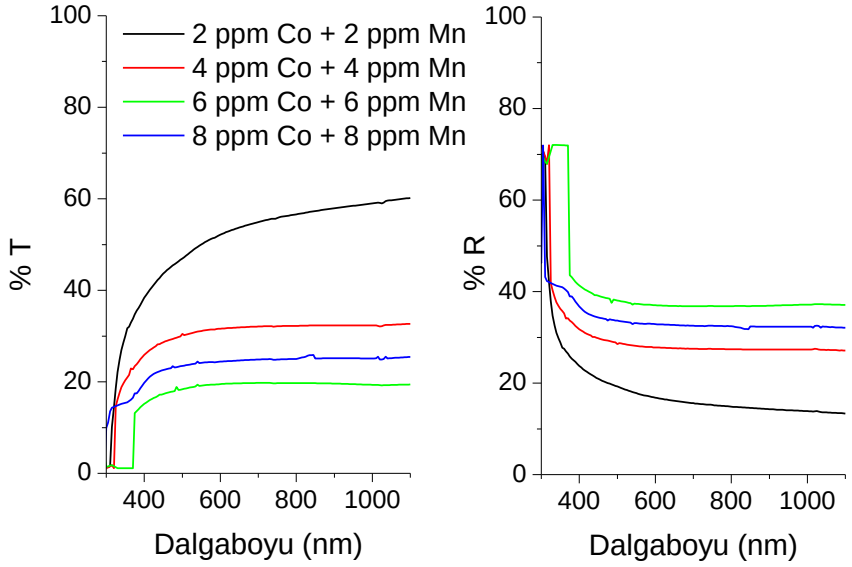
Şekil 3. 3. Demir ksantatın 50°C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği



Şekil 3. 4. Demir ksantata farklı miktarlarda mangan katkılanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği



Şekil 3. 5. Demir ksantata farklı miktarlarda kobalt katkılanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği



Şekil 3. 6. Demir ksantata farklı miktarlarda mangan ve kobalt katkılanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği

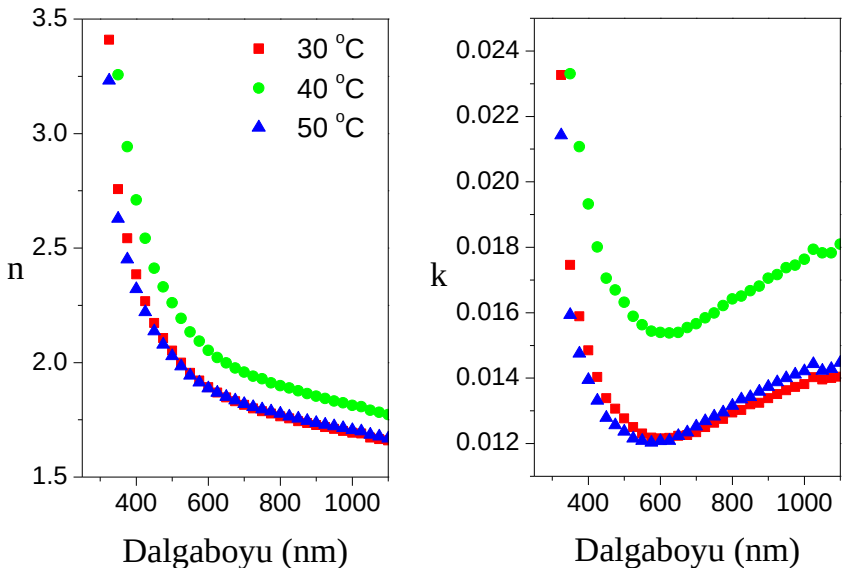
Şekil 3. 6 da verilen birlikte katkılamada ise katkılamalar her metalden eşit miktarda ilave edilmiştir. İkişer ppm Mn ve Co katkılandığında filmin geçirgenlik eğrisi % 60 lardan başlarken dörder ppm ilave edildiğinde geçirgenlik eğrisini başlangıcı % 30 lara düşmüştür. Daha sonraki katkılamalarda ise düzenli olarak azalma görülmüştür. Demir ksantata farklı miktarlarda mangan ve kobalt katkılanması ile geçirgenliğin, artan katkılarla yaklaşık % 70 değerinden yaklaşık % 15 değerine kadar azaldığı görülmüştür. Geçirgenlikteki bu azalmada demir ksantata ait kristal yapının artan katkılarla bozulduğu anlamına gelmektedir (Şekil 3.6).

Gerek depolama sıcaklığı depolama süresi gerekse katkılama parametreleri taranırken bütün ksantatlarda % T eğrisinin 300 nm civarlarında minimuma indiği görülmüştür. Bunun nedeni; ksantat anyonunun 300 nm civarlarında, metal ksantat kompleksinden bozunan diksantojenin 238-283 nm civarlarında ve izopropanolün yine 300 nm civarlarında maximum absorpsiyon vermesinden kaynaklanmıştır. Bu yüzden genellikle 300 nm civarlarında geçirgenlik eğrisinin sonlandığı görülmüştür [58-59]. Bu dalga boyunda ksantatlarda özellikle 301 nm de π-π* geçişleri gözlenir. n-π* geçişleri ise 350 nm civarlarında görülmüştür [60].

Şekil 3. 4 ve 3. 5 de demir ksantatlara yapılan katkılamada 2-8 ppm e kadar Mn, 2-8 ppm e kadar Co ve bu çalışmayla birlikte literatürde ilk kez ince filmleri üretilen 2-8 ppm Mn ve Co ın birlikte katkılaması yapılmıştır. Mn katkılandığında 2 ppm de %

55 lerden başlayan geçirgenlik eğrisi sırasıyla 4 ppm de % 45, 6 ppm de % 25, 8 ppm de yaklaşık olarak % 15-20 arasında başlayarak düşmüştür. Bu katkılama oranı arttıkça çözünürlük çarpımının düştüğü ve demir ksantatın yanında mangan ksantat ince filmlerinin de oluştuğunu göstermiştir. Filmin kalınlığı düzenli bir şekilde artmıştır. Co katkılamada ise Mn katkılamanın tersine 4 ppm Co, 2 ppm Co dan % 45 gibi daha büyük bir geçirgenlikle başlamış fakat daha sonra geçirgenlik eğrileri yine düzenli olarak düşmüştür. Sırasıyla 2 ppm Co % 40, 4 ppm Co % 45, 6 ppm Co % 30-35, 8 ppm Co % 15-20 civarlarında geçirgenlik eğrisini çizmeye başlamıştır.

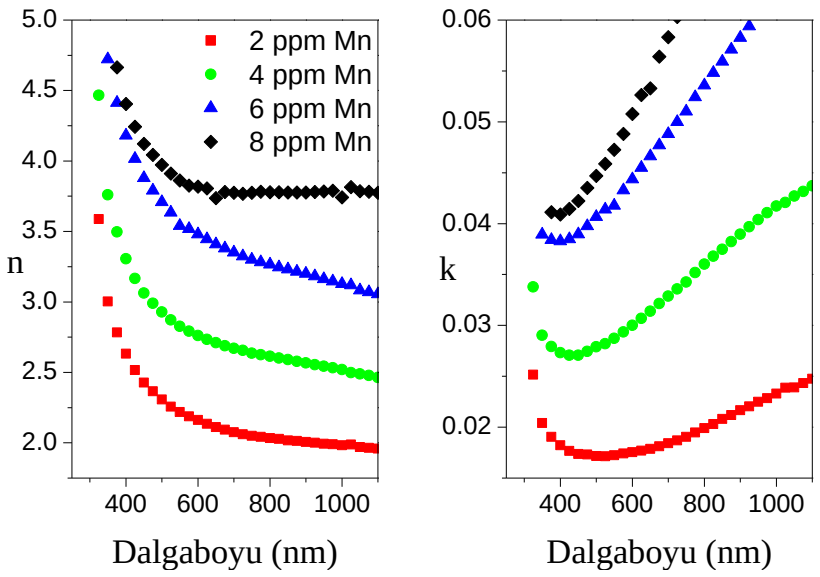
Birlikte katkılamalarda da katkılama miktarı arttıkça % T-% R oranının azalması beklenirken, yine kobaltın etkisinden dolayı 2-4 ppm e doğru aradaki fark azalırken, 6-8 ppm de bir azalıp bir artmıştır. Burada ksantatın kompleks oluştururken kobalt ile mangan arasında sürekli seçim yaptığı görülmüştür. 6 ppm de 4 ppm e göre kobalt katkılamasında olduğu gibi aradaki fark artarken, 8 ppm de 6 ppm e göre mangan katkılamasında olduğu gibi azalmıştır.



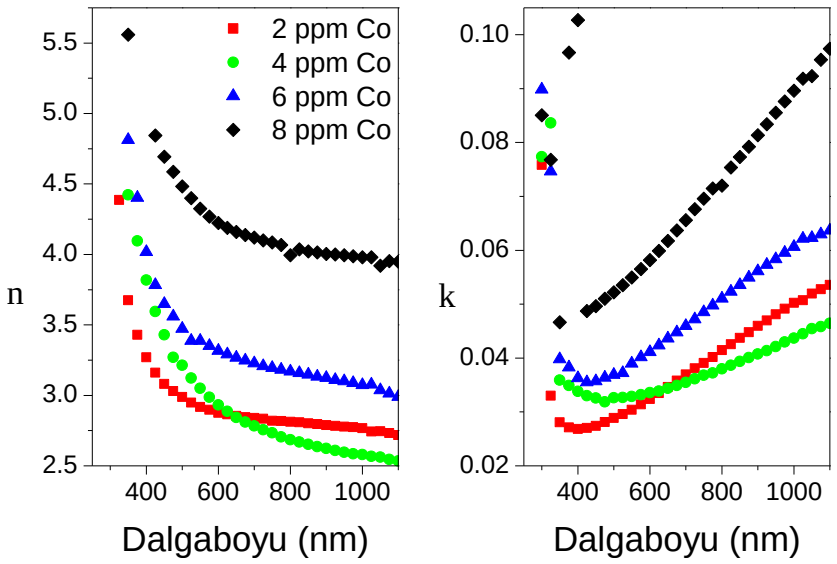
Şekil 3. 7. Demir ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında dalgaboyuna göre kırılma indisi-sönüm katsayısı değişim grafiği

Kırılma indisi N karmaşık bir yapıya sahiptir. Bir reel n ve bir de k sanal kısmı vardır. Bu n ve k değerleri birlikte incelenmelidir. Bu yüzden yukarıda Şekil 3.7 de ikili panel olarak grafikleri gösterilmiştir. Dalga boyu azaldıkça kırılma indisi artmıştır. 30-40-50 °C de n değerli hemen hemen aynı oranda artmasına rağmen k değeri 40 °C de farklı değerlerde ama aynı eğriyi çizmiştir. Bütün depolama

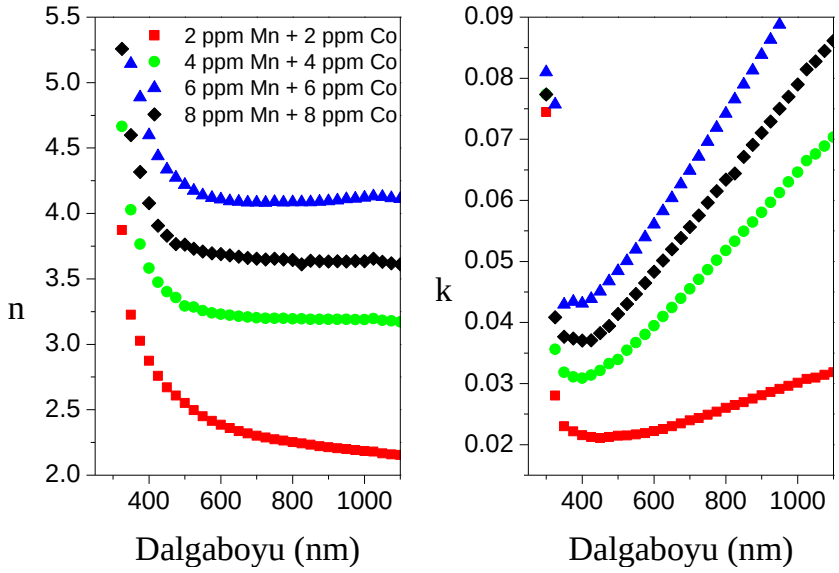
sıcaklıklarında 500-600 nm arasında bir minimum noktadan geçerek parobolik bir eğri çizmişlerdir. 550 nm de kırılma indisleri ve sönüm katsayıları sırayla 1,95, 2,13, 1,94; 0,012, 0,015, 0,012 çıkmıştır.



Şekil 3. 8. Demir ksantata farklı miktarda mangan katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi-sönüm katsayısı değişim grafiği

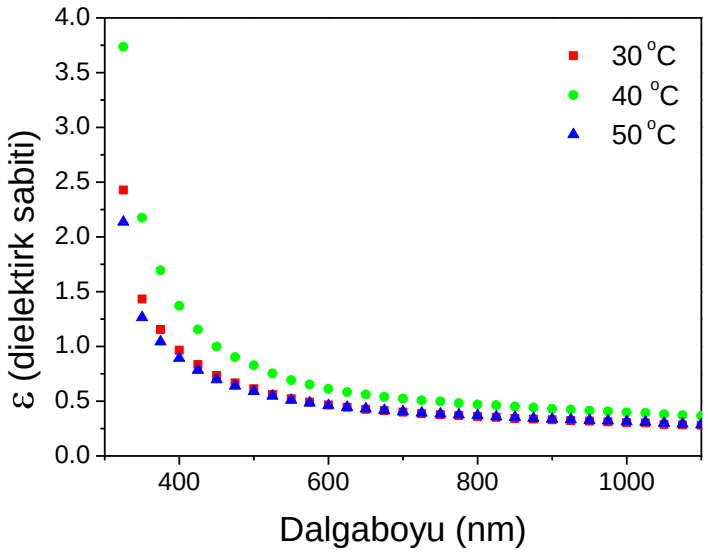


Şekil 3. 9. Demir ksantata farklı miktarda kobalt katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi-sönüm katsayısı değişim grafiği



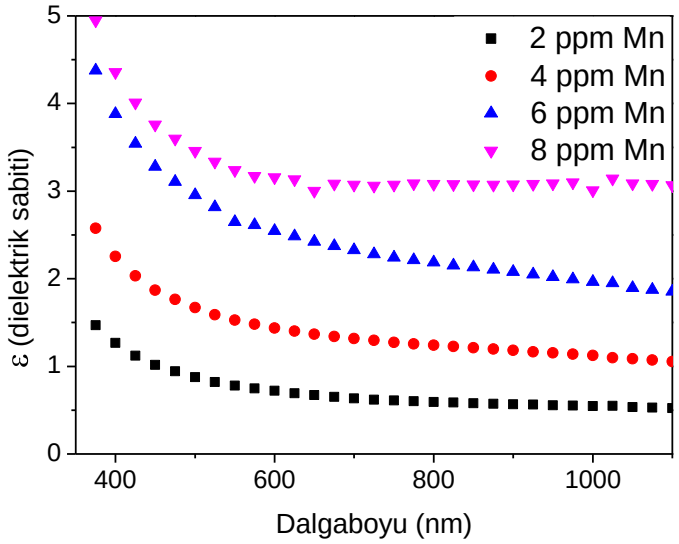
Şekil 3. 10. Demir ksantata farklı miktarda kobalt ve mangan katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi-sönüm katsayısı değişim grafiği

Mangan katkılamasında beklendiği gibi n kırılma indisi değerleri 2-8 ppm e doğru azalan dalga boyuna karşı yavaş yavaş artarak daha büyük değerler almıştır. Bunun nedeni katkılama miktarı arttıkça birim hacimdeki atom sayısının artmasından dolayı ε' göreceli geçirgenliğin artmasından kaynaklanmıştır. Film kalınlığının da artmasında etkili olmuştur. Aynı durum kobalt katkılamasında da görülmüştür. Ama birlikte katkılamada 2-8 ppm e doğru kırılma indisinin dalga boyunun azalmasına göre artması beklenirken, 8 ppm katkılaması 6 ppm katkılamasının altında bir eğri çizmiştir. Bunun nedenide yine büyük bir ihtimal filmin 6 ppm den sonra doygunluğa ulaşmış olması ve yüzeydeki filmde 6 ppm de olduğu kadar Co ve Mn barındırmamasından kaynaklanmıştır. k eğrileride yine beklendiği gibi n ile ters orantılı paralel eğriler çizmiştir (Şekil 3. 10).

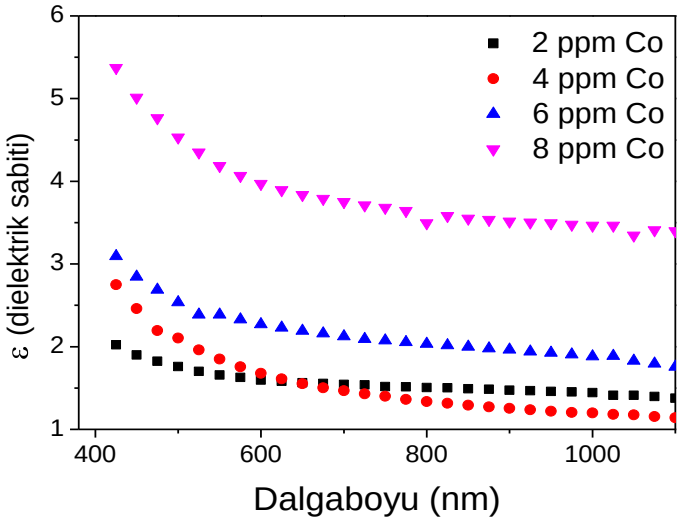


Şekil 3. 11. Demir ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişim grafiği

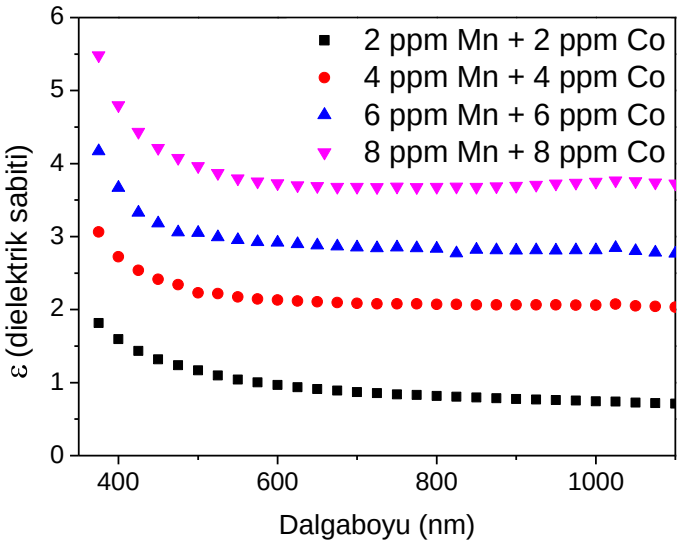
Dielektrik sabiti depolama sıcaklığındaki artış ile birlikte görünür bölgede (550 nm) 0,51 değeri ile 0,69 değeri arasında değişmiştir (Şekil 3.11).



Şekil 3. 12. Demir ksantatın farklı miktarlarda mangan katkılanmasıyla dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişim grafiği

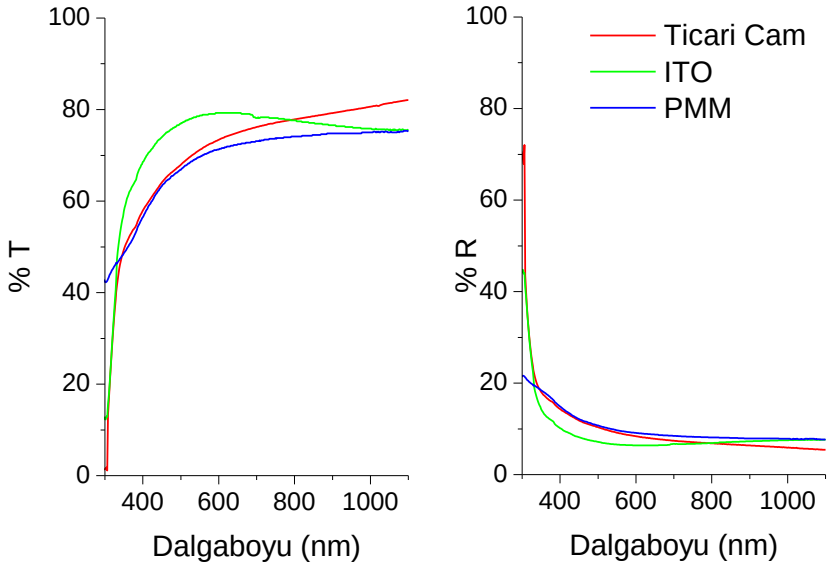


Şekil 3. 13. Demir ksantata farklı miktarlarda kobalt katkılanmasıyla dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişim grafiği

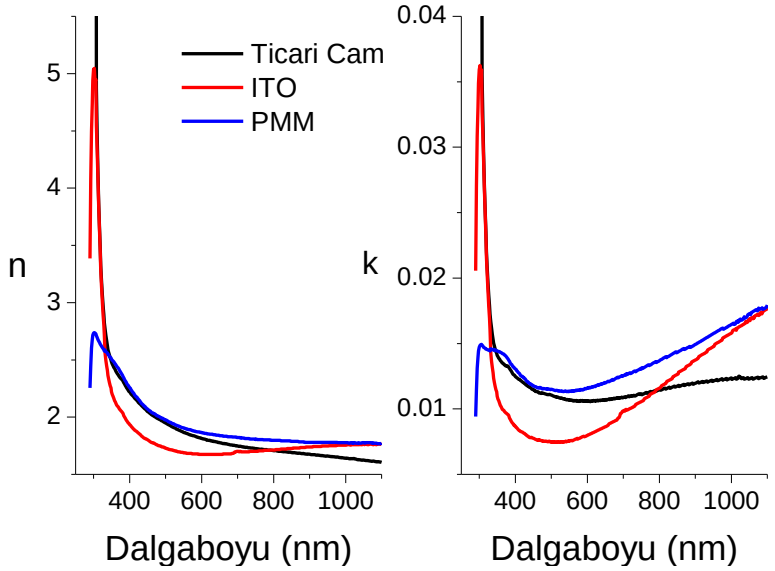


Şekil 3. 14. Demir ksantatın farklı miktarlarda kobalt ve mangan katkılanmasıyla dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişim grafiği

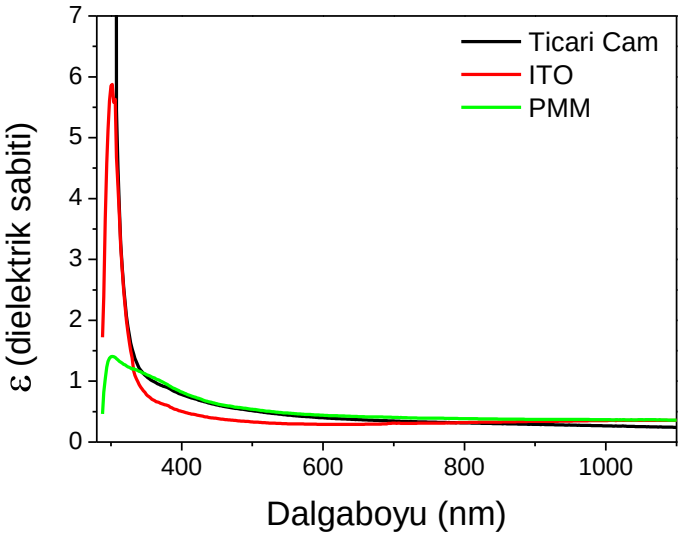
Demir ksantat filminin dielektrik sabitinin sıcaklıkla çok fazla değişmediği tespit edilmiştir. Dielektrik sabiti 0,5 civarlarındayken düşük dalgaboylarında hızla yükseldiği görülmüştür. 2-8 ppm arasında mangan katkılandığında 0,75 lerden başlayıp 3,25 lere kadar tırmandığı anlaşılmıştır. Dielektrik sabiti düzenli bir şekilde artmıştır. Kobalt katkılandığında 2-4 ppm civarlarında yüksek dalgaboyunda 1,75 civarlarında seyrederken 8 ppm de 3,75 lere çıkmıştır. Birlikte katkılamalarda ise 0,75 civarlarından düzenli bir şekilde artarken 4 civarlarına kadar çıkmıştır (Şekil 3. 12-13-14).



Şekil 3. 15. Demir ksantatın farklı taban malzemeler üzerine kaplanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği

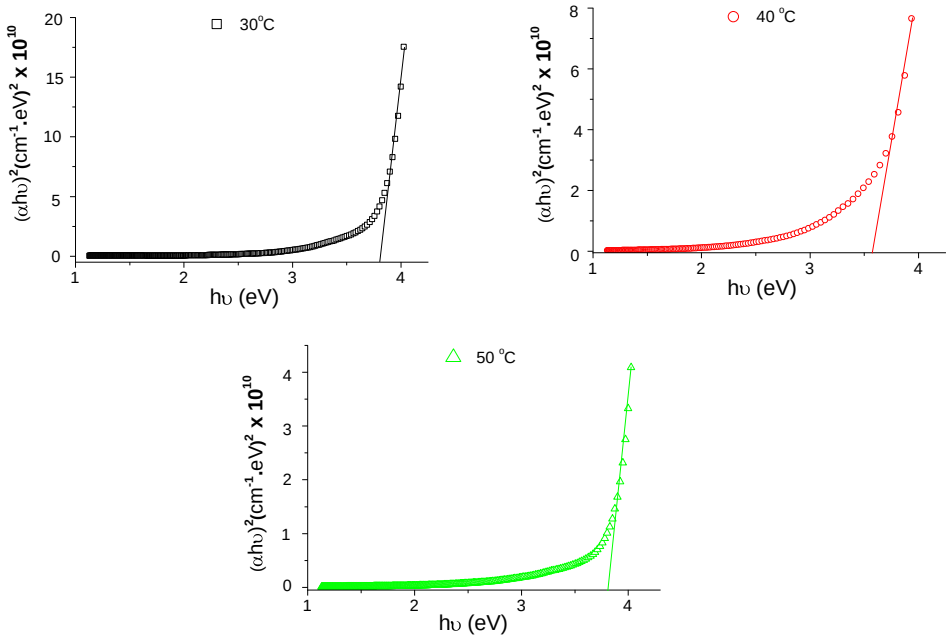


Şekil 3. 16. Demir ksantatın farklı taban malzemeler üzerine kaplanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi sönüm katsayısı değişim grafiği



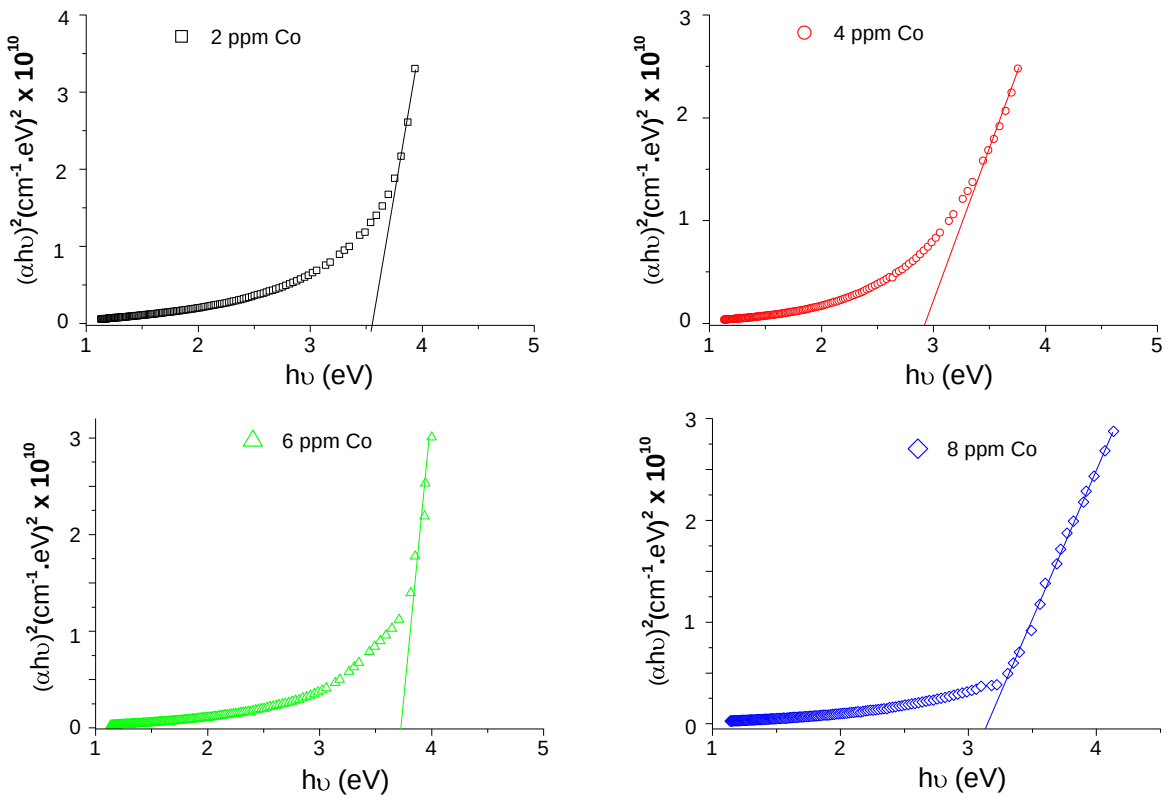
Şekil 3. 17. Demir ksantatın farklı taban malzemeler üzerine kaplanmasıyla dalgaboyuna göre dielektrik sabiti değişim grafiği

Demir ksantat farklı taban malzemelere de kaplandı. Şekil 3. 16 da 550 nm de ticari cama, ITO cama ve mika cama yapılan kaplamalardaki filmlerin kırılma indisleri sırayla 1,86, 1,68, 1,90 çıkmıştır. Sönüm katsayıları 550 nm de yine aynı sırayla 0,010, 0,007, 0,011 ve dielektrik sabitleri ise 0,44, 0,30, 0,47 bulunmuştur (Şekil 3. 17). Görüldüğü gibi kırılma indisleri, sönüm katsayıları ve dielektrik sabitleri en düşük inorganik kristal taban malzemeden başlayıp inorganik amorf ve organik amorf yapıya doğru sürekli artış göstermiştir.

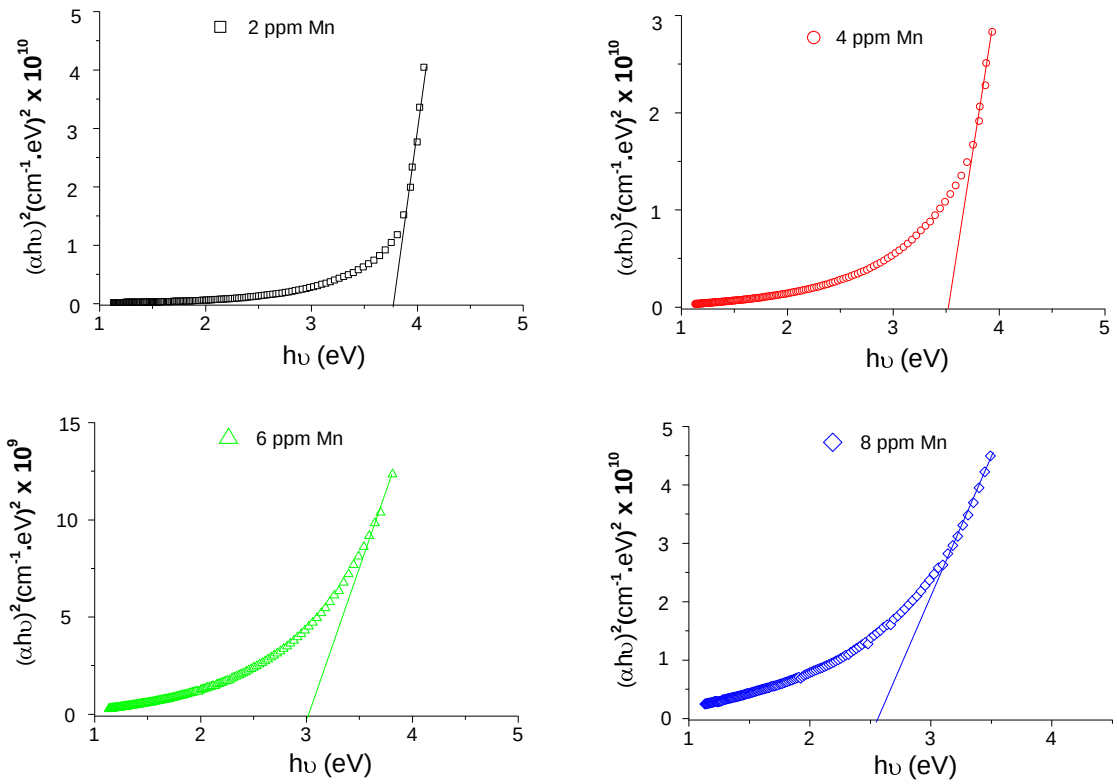


Şekil 3. 18. Demir ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında optik bant aralığı grafiği

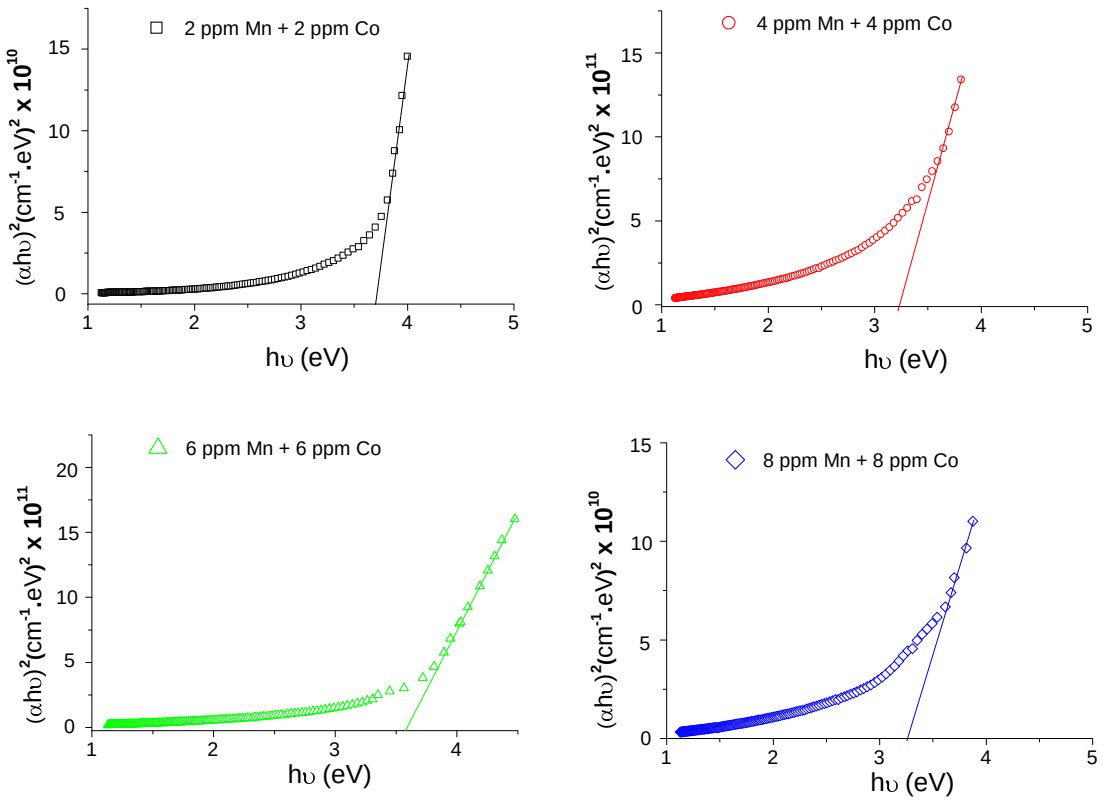
Şekil 3. 18 de demir ksantat filmlerinin depolama sıcaklığıyla beraber film kalınlıklarının artmasıyla optik bant aralığının değiştiği görülmüştür. 30 °C ile 50 °C arasında optik bant aralığı da 3,70-3,80 eV arasında kalmıştır. Şekil 3. 19 da kobalt katkılandığında ise 2,93 den 3,72 eV arasında tespit edilmiştir [62]. Şekil 3. 20 de mangan katkılamasında ise optik bant aralığı düzenli olarak düşmüştür. 2 ppm den 8 ppm e kadar mangan katkılandığında 3,78-2,56 eV a kadar düştüğü görülmüştür. Literatürde manganın katkılanmasıyla optik bant aralığının düşüşü daha öncede görülmüştür [61].



Şekil 3. 19. Demir ksantatın farklı miktarlarda kobalt katkılanmasıyla optik bant aralığı grafiği



Şekil 3. 20. Demir ksantatın farklı miktarlarda mangan katkılanmasıyla optik bant aralığı grafiği



Şekil 3. 21. Demir ksantatın farklı miktarlarda kobalt ve mangan katkılanmasıyla optik bant aralığı grafiği

Şekil 3. 21 de birlikte katkılama yapıldığında ise 2,85 ile 3,57 eV arasında optik bant aralığının değiştiği görülmüştür. Manganın ve kobalt etkisiyle optik bant aralığı düzensiz olarak değiştiği görülmüştür. Mangan ilavesiyle bant aralığında düşme görülürken [61], aksine kobalt katkılanmasıyla literatürde optik bant aralığının arttığı görülmüştür [62].

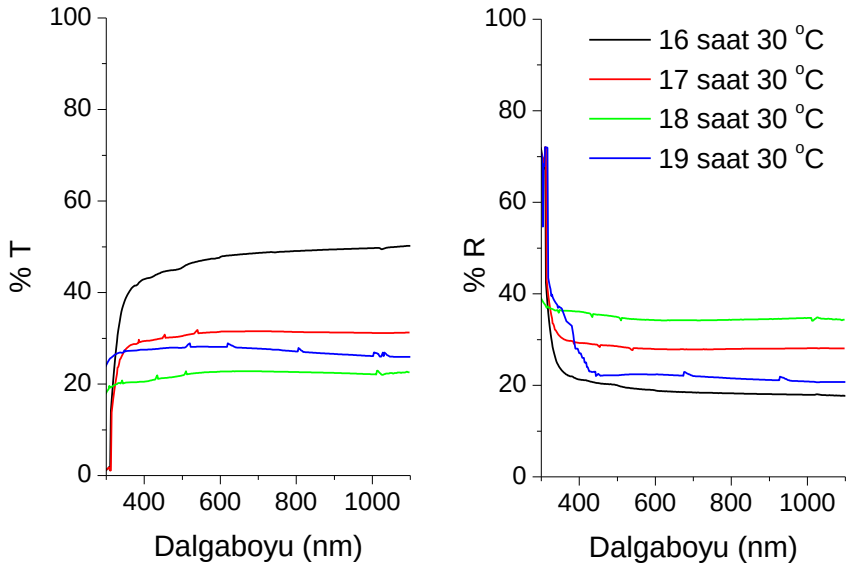
Tablo 3. 1. Demir ksantatın farklı depolama ve farklı miktarlarda kobalt mangan katkılanmasıyla optik bant aralığı değerleri

Demir Ksantat Depolama sıcaklığına göre (^oC)	$(\alpha h\upsilon)^2 - h\upsilon$ grafiğinden optik bant aralığı (eV)	1. Türevinden optik bant aralığı (eV)
30	3.80	3.84
40	3.70	3.68
50	3.80	3.83
2 ppm Co	3.55	3.61
4 ppm Co	2.93	2.98
6 ppm Co	3.72	3.75
8 ppm Co	3.13	3.18
2 ppm Mn	3.78	3.83
4 ppm Mn	3.51	3.57
6 ppm Mn	2.96	2.94
8 ppm Mn	2.56	2.60
2 ppm Co + 2 ppm Mn	3.85	3.89
4 ppm Co + 4 ppm Mn	3.23	3.29
6 ppm Co + 6 ppm Mn	3.57	3.60
8 ppm Co + 8 ppm Mn	3.27	3.33

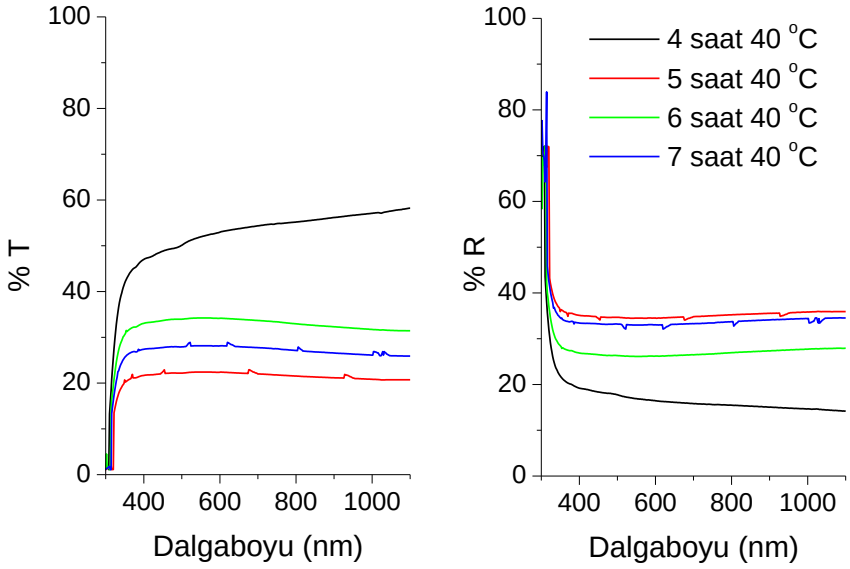
3.1.1. Nikel Ksantatların Optik Özellikleri

Demir ksantatlarda olduğu gibi önce derişim parametreleri taranmıştır. 0,1-0,01-0,001 molardan en iyi parametre 0,1 M seçilmiştir. Diğerlerinde çok az film oluşumu görülmüştür. 0,01-0,001 M derişimlerinde oluşan filmlerin kalitesi düşük olduğu için incelemeye gerek görülmemiştir. Aslında nikel ksantat filmlerinde demir ksantat filminden farklı olarak 0,1-0,01 M arasında çok fazla fark görülmemesine rağmen 0,01 M da elde edilen filmlerin kalınlığı homojen olmadığı için tercih edilmememiştir. 0,1 M da elde edilen filmler de ise sıcaklık ve süre için uygun bir parametre belirlenmeye çalışılmıştır (Şekil 3.22 - 3.24). 30 °C de geçirgenlik dikkate alındığında en uygun depolama süresi 16 saat iken; 50 °C de 4-5 saat, 40 °C de 4 saat olarak belirlenmiştir. Süreden tasarruf etmek için 30 °C de ki parametrelerle devam edilmemiştir. 50 °C 4 saat de ki geçirgenlik eğrisi % 45-50 lerden 40 °C de ki

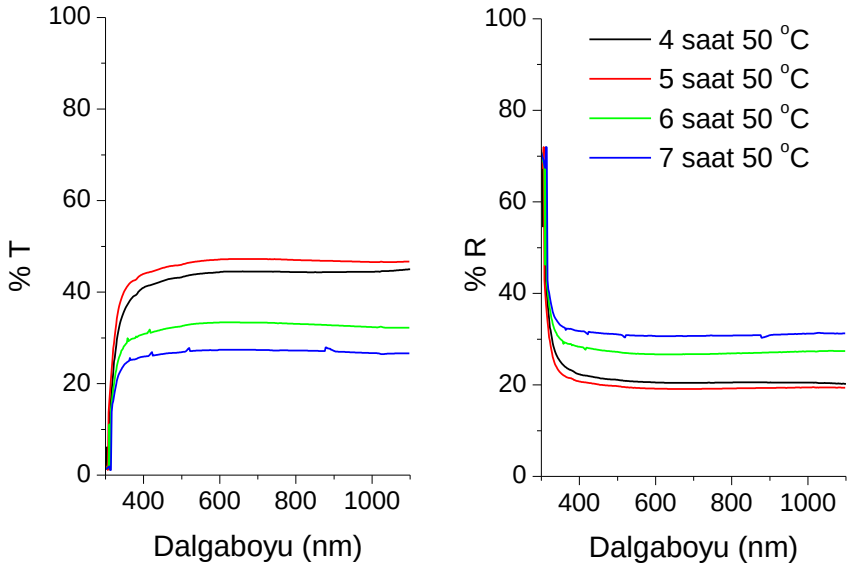
geçirgenlik eğrisi % 50-60 lardan başladığı için en uygun depolama süresi olarak ve süreden tasarruf etmek için seçilmiş ve bundan sonraki işlemlerde bu depolama sıcaklıkler ve süreleri tercih edilmiştir. Nikel ksantatların depolama süresi ve süreye göre geçirgenlik eğrileri genelde % 50 lerden başlamıştır. Daha düşük sürelerde ise istenilen filmler üretilememiştir. Daha sonraki taranan parametrelerde bir aksilik olması durumuna karşı belli bir depolama sıcaklığında en uygun iki farklı parametresi ile devam etmek için seçilmiştir. Fakat asıl sıkıntı katkılamalardan sonra görülmüştür. Herhangi bir metal katkılandığında yaklaşık 20-30 dakika içinde oda sıcaklığında (30 °C) oldukça kalın filmlerin oluştuğu anlaşılmıştır. Daha sonra sadece 30 °C de 20 dk. da filmler üretilmiştir.



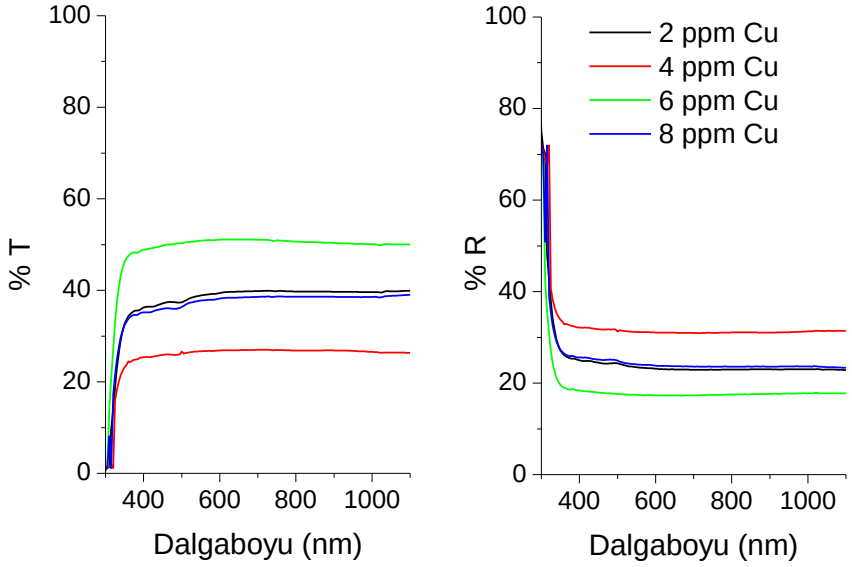
Şekil 3. 22. Nikel ksantatın 30°C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği



Şekil 3. 23. Nikel ksantatın 40°C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği

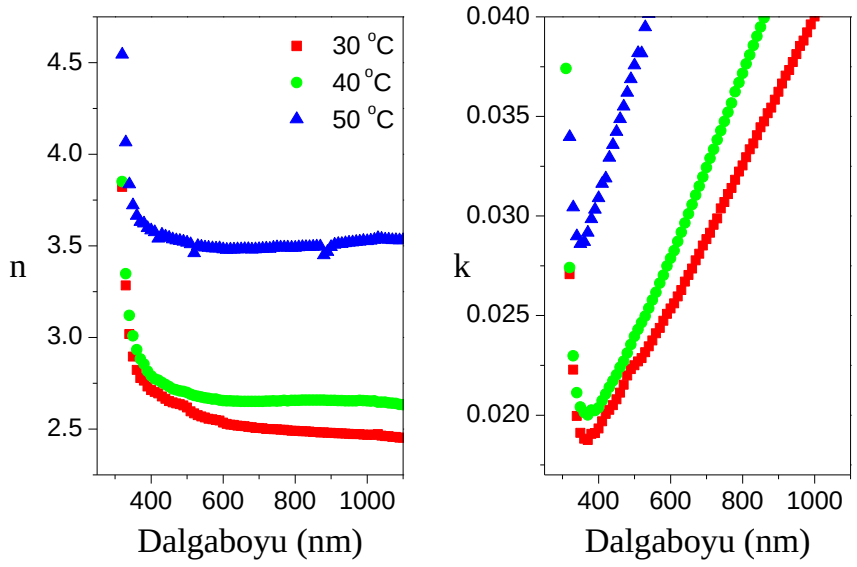


Şekil 3. 24. Nikel ksantatın 50°C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği



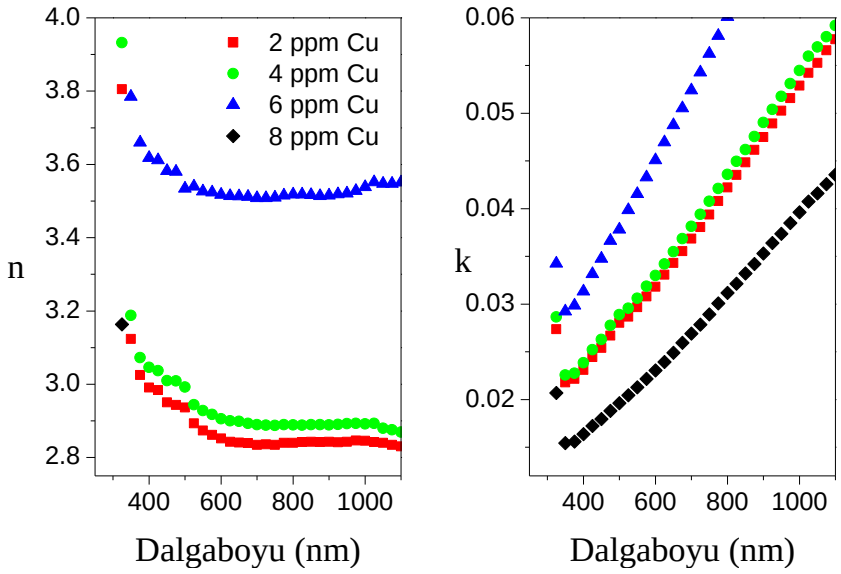
Şekil 3. 25. Nikel ksantatın oda sıcaklığında farklı miktarlarda bakır katkılanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği

Nikel ksantat filmlerinin Şekil 3. 22 – 3. 24 grafiklerinde beklendiği gibi gerek oda sıcaklığında gerekse 50°C de depolama süresi arttıkça aralarındaki farkın azaldığı görülmüştür. Özellikle geçirgenliğin film kalınlığının artmasıyla her iki sıcaklıkta da % 25-30 lara düştüğü görülmüştür. Ama Şekil 3. 25 de bakır katkılamasında 2-4 ppm e doğru aradaki fark azalırken 6-8 ppm de tekrar açılmıştır.



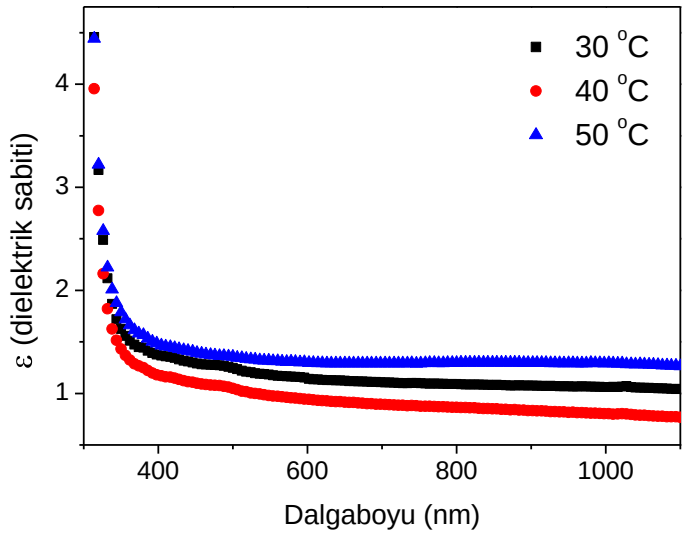
Şekil 3. 26. Nikel ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında dalgaboyuna göre kırılma indisi-sönüm katsayısı değişim grafiği

Depolama sıcaklığında Şekil 3.26 da ki n-k grafiğinde oda sıcaklığından 50 °C ye doğru dalgaboyunun azalmasına karşı düzenli olarak artışı görülmüştür. Bunun nedeni sıcaklık arttıkça depolanan film miktarının artması ve dolayısıyla birim hacimdeki atom sayısının artmasından kaynaklanmıştır. Çünkü birim hacimdeki atom sayısının artması gelen ışığın daha fazla tanecikle etkileşmesine neden olmaktadır. Kırılma indisleri ve sönüm katsayıları 550 nm de sırayla 2,56, 2,72, 3,49; 0,026, 0,023, 0,040 görülmüştür.

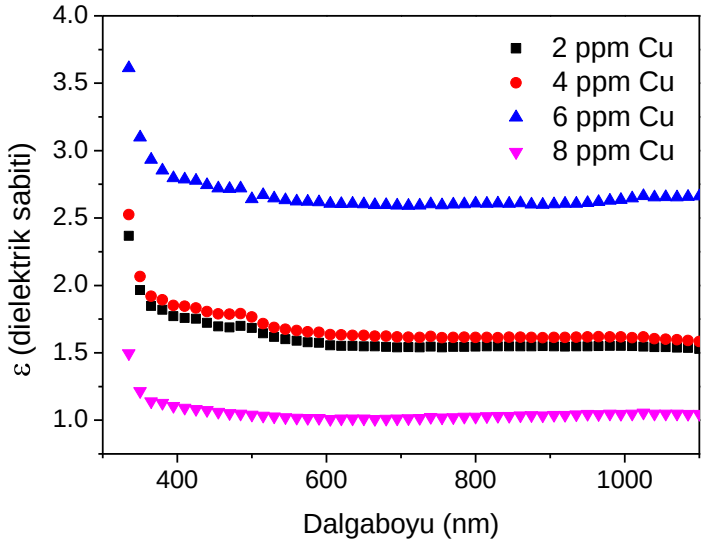


Şekil 3. 27. Nikel ksantatın farklı miktarlarda bakır katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi-sönüm katsayısı değişim grafiği

Şekil 3. 27 de, bakır katkılamasında 8 ppm haricinde 2-6 ppm e doğru yine düzenli bir artış görülmüştür. Sanal kısmında k değerinde ise hepsinde yine 300-400 nm arasında bir minimumdan geçip parabolik bir eğri oluşturmuştur. 6 ppm bakır katkılamasından sonra filmin tutunmadığı anlaşılmıştır. Bakırın bu etkisi birlikte katkılamada da yüzünü göstermiştir.

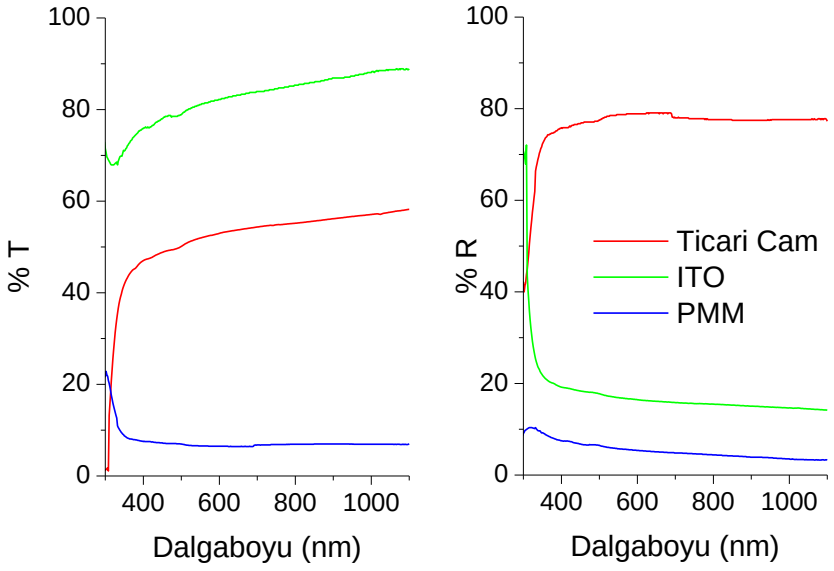


Şekil 3. 28. Nikel ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında dalgaboyuna göre dielektrik sabiti değişim grafiği

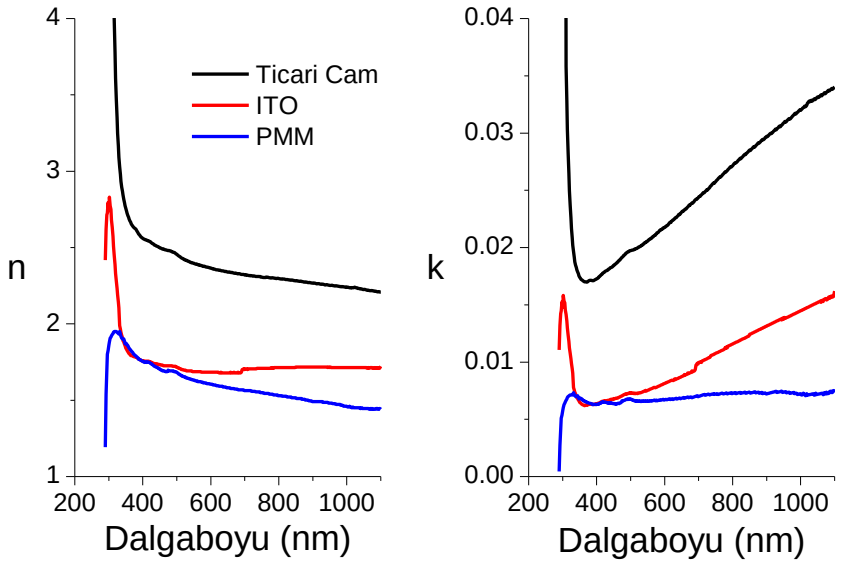


Şekil 3. 29. Nikel ksantatın farklı miktarlarda bakır katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma dielektrik sabiti değişim grafiği

Şekil 3. 28 de nikel ksantatın dielektrik sabiti farklı sıcaklıklarda 550 nm de sırayla 1,18, 1,38, 2,56 arasında değişmiştir. Şekil 3. 29 da bakır katkılandığında 1 den 2,75 kadar çıktığı görülmüştür. 8 ppm bakır ilave edildiğinde ise hızlı bir düşüş gözlenmiştir. Şekil 3.30 da farklı taban malzemelerde en yüksek geçirgenlik ITO da görülürken en düşük ise PMM de görülmüştür. Bundan filmin ITO üzerinde daha iyi kristallendiği anlaşılmıştır.

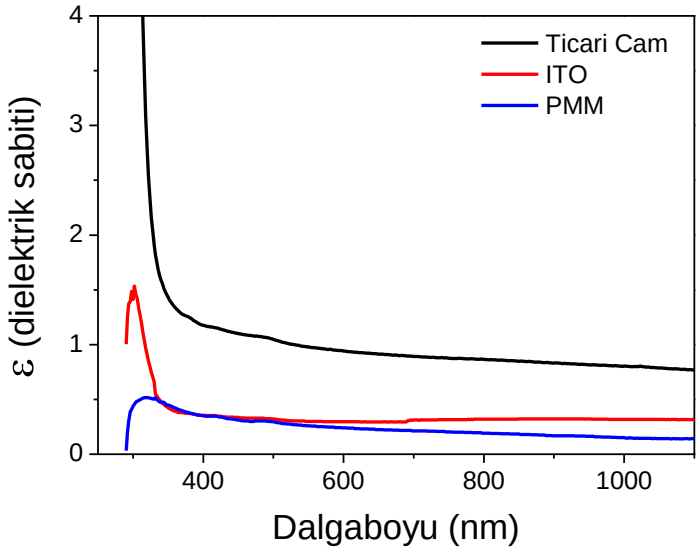


Şekil 3. 30. Nikel ksantatın farklı taban malzemelere kaplanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği

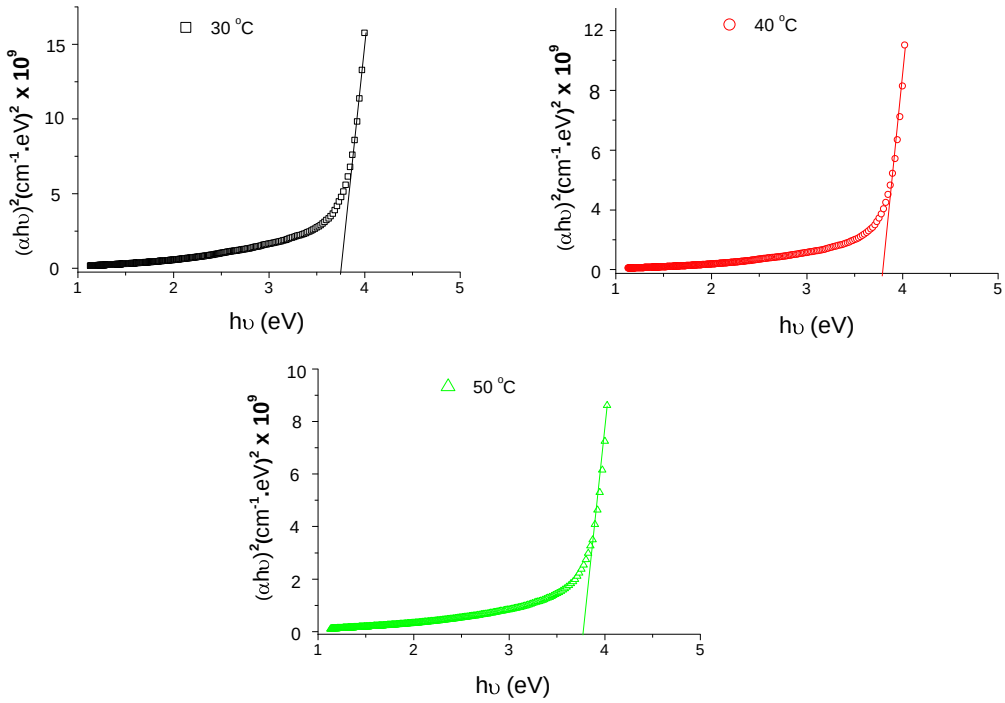


Şekil 3. 31. Nikel ksantatın farklı taban malzemelere kaplanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği

Şekil 3.31 de nikel ksantat farklı taban malzemelere kaplandığında 550 nm de kırılma indisi 2,50 civarlarındayken ITO ve PMM de 1,68 ve 1,63 civarlarında seyretmiştir. Şekil 3.32 de dielektrik sabiti ise 550 nm de ticari camda birin üzerinde çıkarken diğerlerinde 0,5'in altına düşmüştür.



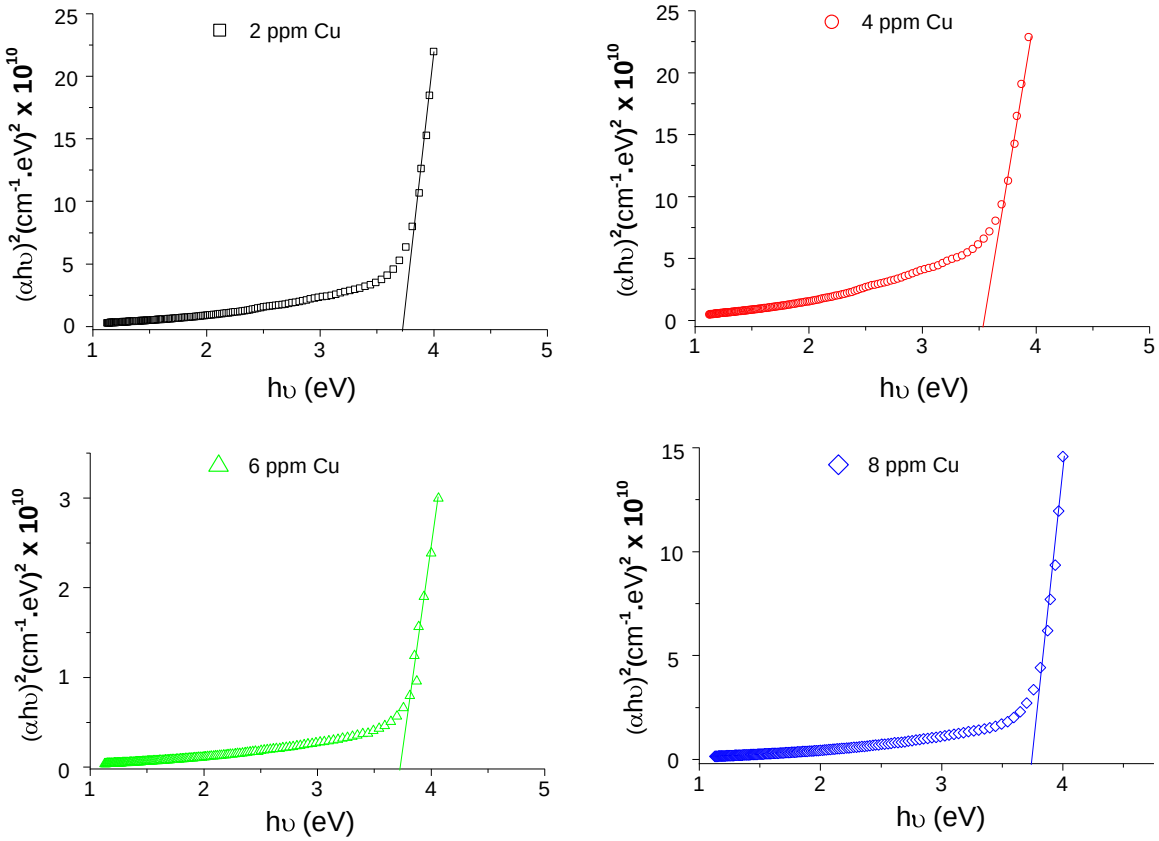
Şekil 3. 32. Nikel ksantatın farklı taban malzemelere kaplanmasıyla dalgaboyuna göre dielektrik sabiti değişim grafiği



Şekil 3. 33. Nikel ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında optik bant aralığı grafiği

Şekil 3.33 de nikel ksantatın kalınlığının artmasına rağmen optik bant aralığı depolama sıcaklığı ile artmıştır. 3,73 den 3,77 eV a kadar çıkmıştır. Şekil 3.34 de bakır katkılandığında 3,54 ile 3,74 eV arasında değişmiştir. Sadece 4 ppm Cu katkılandığında optik bant aralığında düşüş görülmüştür. Diğer katkılama

miktarlarında düşüş görülmemiştir. Literatür de de Cu katkılandığında çok düşük bir miktar bant aralığında artış ve bazende düzensizlikler görülmüştür [63].



Şekil 3. 34. Nikel ksantatın farklı miktarda bakır katkılanmasıyla optik bant aralığı grafiği

Tablo 3.2. Nikel ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında ve farklı değerlerde kobalt ve bakır katkılanmasıyla optik bant aralığı değerleri

Nikel Ksantat filmler farklı depolama sıcaklığına (°C) ve farklı Cu katkılamasına göre	$(\alpha h\upsilon)^2$ – hυ grafiğinden optik bant aralığı (eV)	1. Türevinden optik bant aralığı (eV)
30	3.73	3.74
40	3.75	3.76
50	3.77	3.79
2 ppm Cu	3.72	3.78
4 ppm Cu	3.54	3.59
6 ppm Cu	3.74	3.77
8 ppm Cu	3.74	3.80

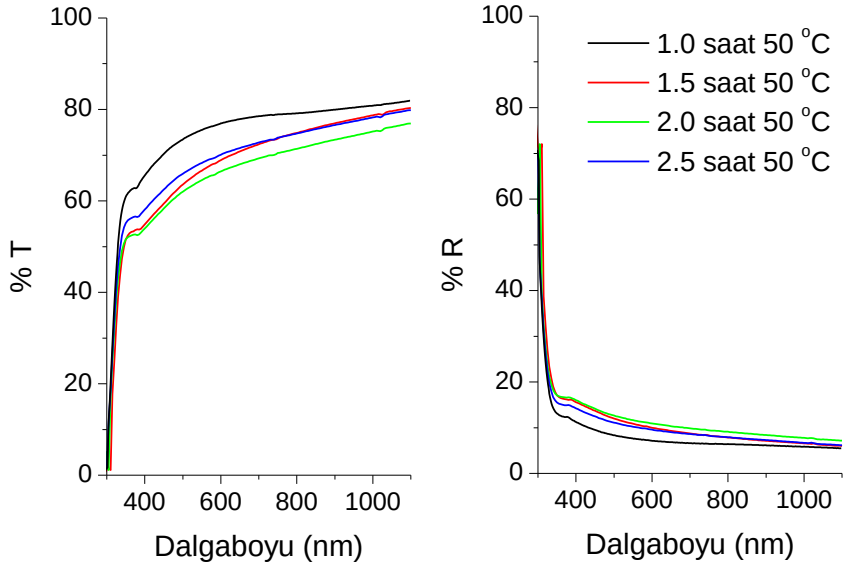
3.1.2. Bakır Ksantatların Optik Özellikleri

Bakır ksantatların ince filmleri çalışmada yapılan diğer filmlere göre elde edilmesi en zor olan filmlerdi. Yine diğer filmlerin üretiminde olduğu gibi derişim parametreleri taranmıştır. 0,1-0,01-0,001 molardan en iyi parametre 0,1 M

seçilmiştir. Diğerlerinde çok az film oluşumu görülmüştür. 0,01-0,001 M derişimlerinde oluşan filmlerin kalitesi düşük olduğu için incelemeye gerek görülmemiştir. 0,1 M da elde edilen filmler de sıcaklık ve süre için uygun bir parametre belirlenmeye çalışılmıştır. 30 °C ve 40 °C de geçirgenlik dikkate alındığında en uygun depolama süresi hepsi için uygun görülse de bu sıcaklıkta faz transfer metodu kullanılmadığı için cam üzerinde sadece zayıf küçük izler görülmüştür. Bu yüzden 30 °C ve 40 °C de ki üretimlerden vazgeçilmiştir. 0,1 M da bile sadece çözeltinin üst kısmında birikmiş topaklaşma görülmüş ve film oluşumu gözlenememiştir. Bu yüzden gliserinden faydalanılarak ince film üretiminde yeni bir metot ve mekanizma geliştirilmeye çalışılmıştır.

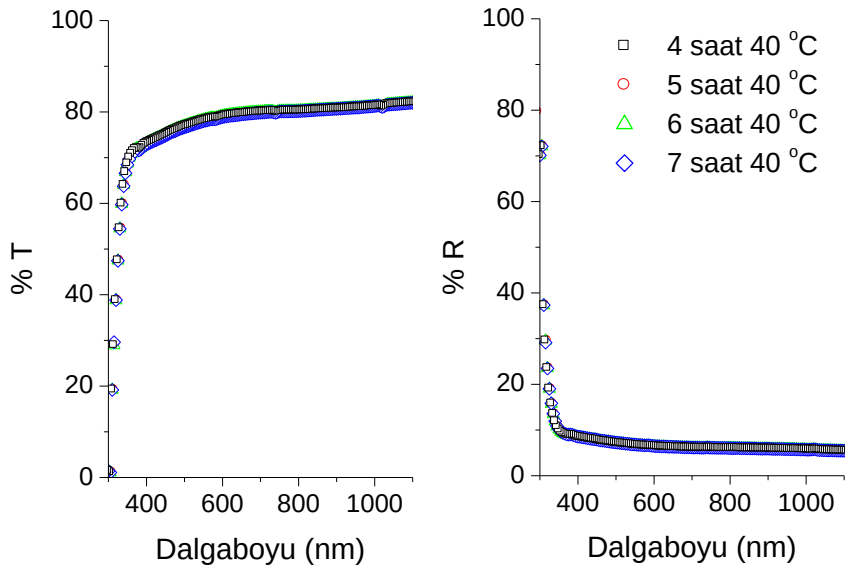
Daha önce yine böyle bir metot geliştirilmeden elde edilen 50 °C de ki filmlerde hiç oluşmadığı gözlendiği için bu sıcaklıkta da üretilmemiştir. Bunların yerine gliserin kullanılarak 50 °C de 1-2,5 saat arası parametreler taranmıştır. En uygun parametere 2,5 saat seçilmiştir. Daha düşük sıcaklıklarda ise yeterli aktivasyon enerjisine ulaşılamadığı için film oluşumu gözlenememiştir.

Bakır ksantatlara yapılan katkılamada 2-8 ppm e kadar Ni, 2-8 ppm e kadar Zn ve 2-8 ppm Ni ve Zn ın birlikte katkılaması yapılmıştır. Ni katkılandığında geçirgenlik eğrisinde çok fazla bir değişiklik gözlenmemiştir. 6 ppm Ni katkılaması hariç farklı katkılama miktarında geçirgenlik eğrileri % 80 lerden başlamıştır. Zn katkılamada ise Ni katkılamanın tersine 2, 4, 6, 8 ppm e doğru hızlı bir yükselme görülmüştür. Aynı zamanda düşük katkılama oranlarında 400 nm ye doğru salınma görülmüştür. Birlikte katkılamada ise yine çinkonun etkisinden dolayı salınma görülmüştür. Tüm katkılamalarda geçirgenlik eğrisinin başta düzenli sonra salınımlı olarak azaldığı gözlenmiştir. Salınmanın asıl nedeni çinkonun ksantatla yaptığı kompleksin 410 nm de maximum absorpsiyon yapmasından kaynaklanmıştır [58-59].

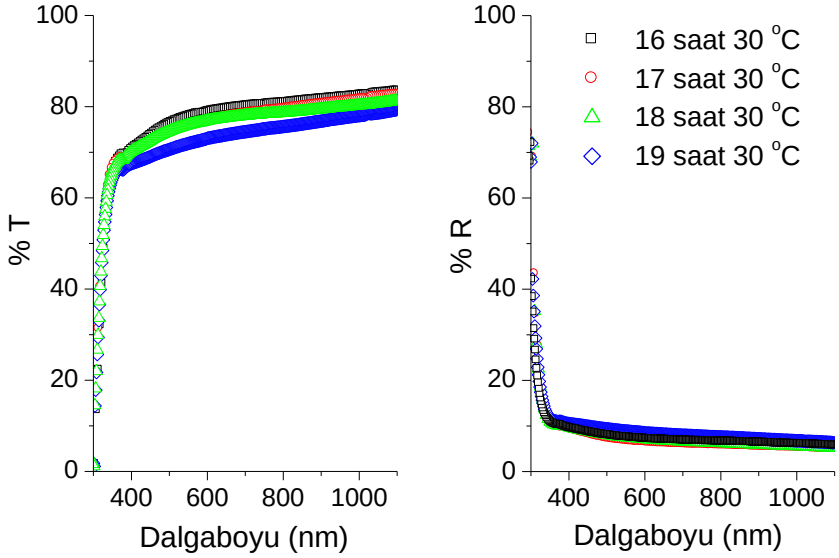


Şekil 3. 35. Bakır ksantatın 50°C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği

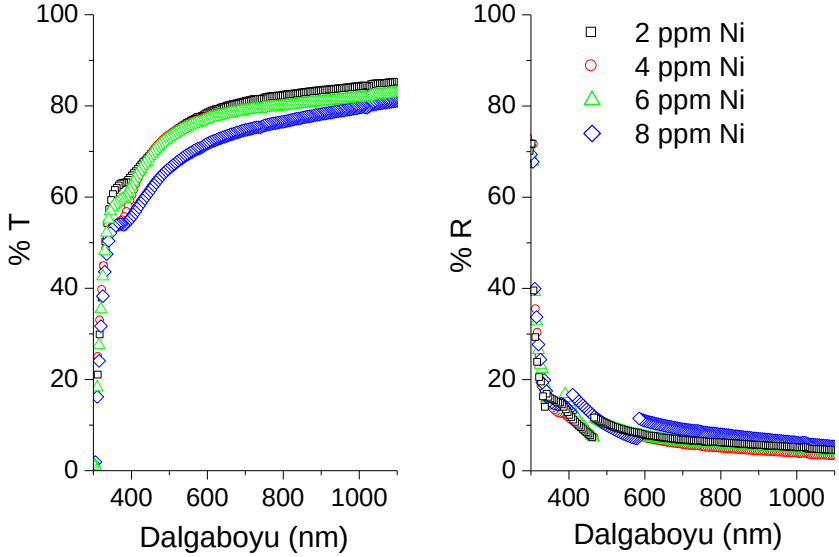
Şekil 3. 35 - 3. 37 de % T - % R grafiğinde 30-40-50 °C de taranan depolama sıcaklıklarında çok büyük bir fark görülmemiştir. Hemen hemen bütün depolama sıcaklıklarında aynı eğriler görülmüştür. Hatta 40 °C de eğriler iç içe görülmüştür. Dalgaboyunun azalmasına karşı % T yavaş yavaş azalıp, 300 nm civarlarında birden düşerken buna simetrik olarak % R eğrileri de yavaş yavaş artarken birden artış göstermiştir.



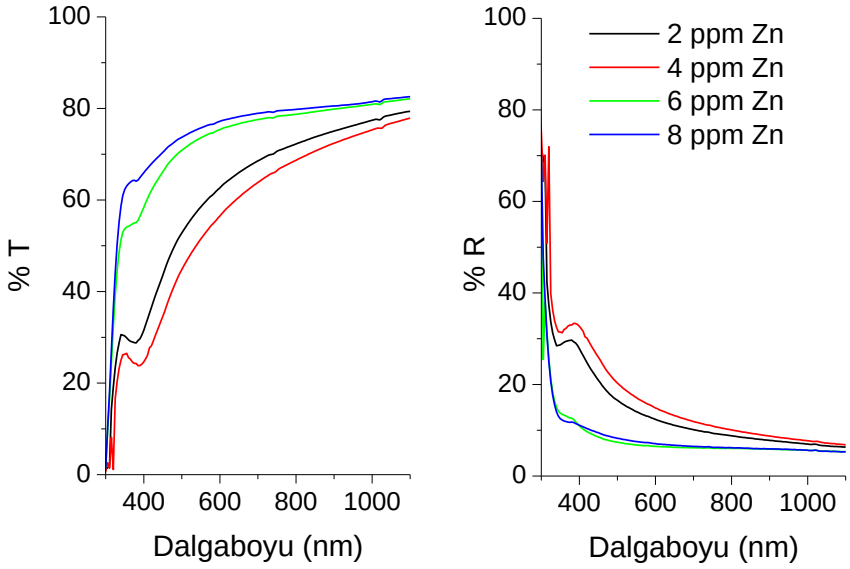
Şekil 3. 36. Bakır ksantatın 40°C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği



Şekil 3. 37. Bakır ksantatın 30°C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği

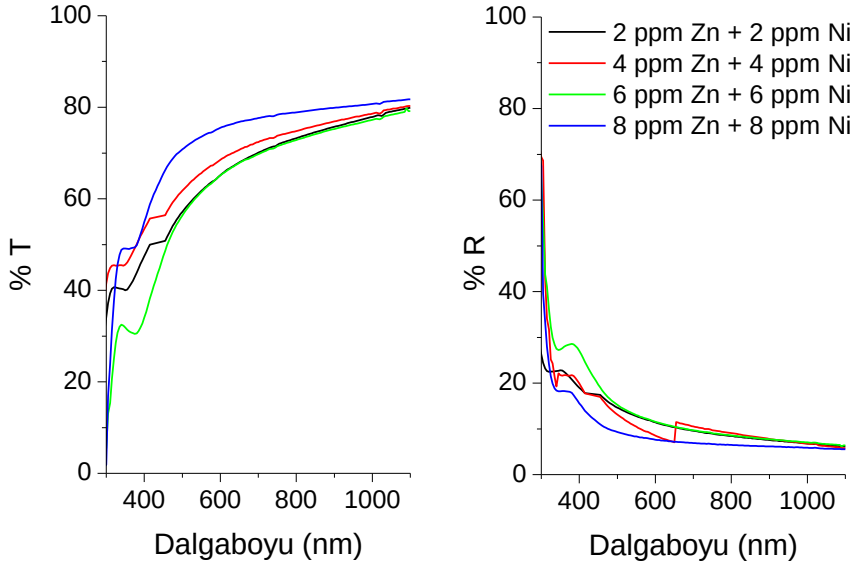


Şekil 3. 38. Bakır ksantata farklı miktarlarda nikel katkılanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği

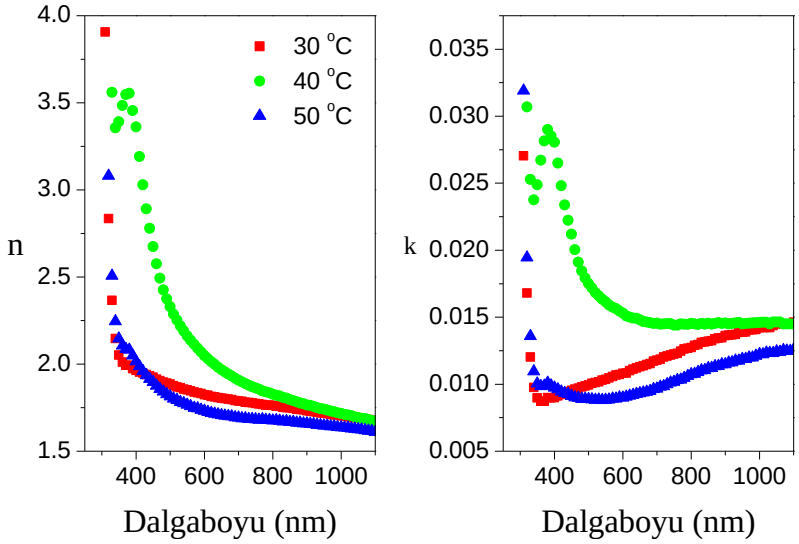


Şekil 3. 39. Bakır ksantata farklı miktarlarda çinko katkılanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği

Şekil 3. 38 de nikel katkılaması depolama sıcaklığı ve depolama süresinin taranmasında olduğu gibi katkılama miktarı artmasına rağmen aynı eğriler çizmiştir. Fakat şkeil 3. 39 da çinko katkılamasında 2-4 ppm de 300-400 nm arasında düğümlenmeler görülmüştür. Bu noktada göreceli geçirgenliğin sanal kısmının reel kısımdan çok daha büyük olduğu ne n = k olduğu görülmüştür. Birlikte katkılamada ise bu düğümlenmenin tam olarak gerçekleşmediği görülmüştür. Bu ortamdaki nikelden kaynaklanmaktadır. Şekil 3. 40 da birlikte katkılama bir nevi hem çinko hem de nikel katkılamaların bir tür çakışmış eğrileri gibi görülmüştür. Bunun birlikte tek tek katkılamaların aksine son derece düzenli bir şekilde 2-8 ppm e doğru düzenli olarak % T ile % R arasındaki farkın açıldığı görülmüştür.

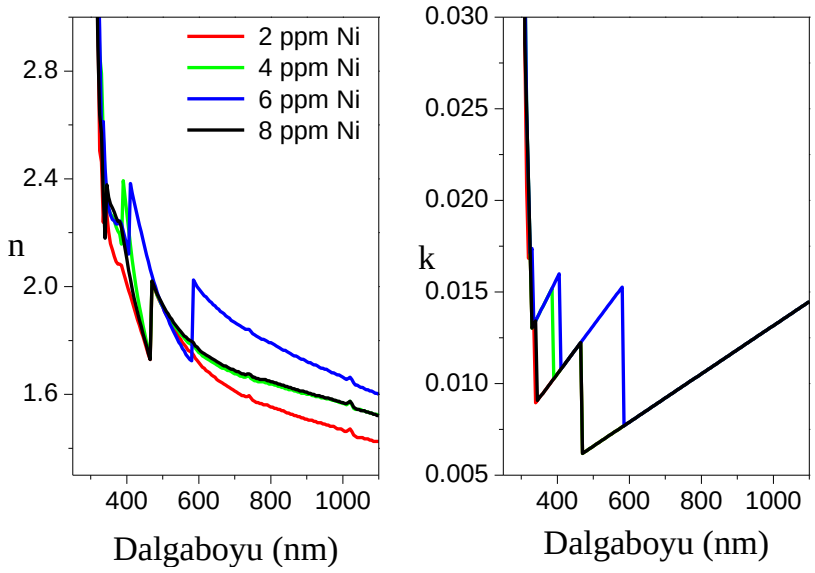


Şekil 3. 40. Bakır ksantata farklı miktarlarda nikel ve çinko katkılanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği

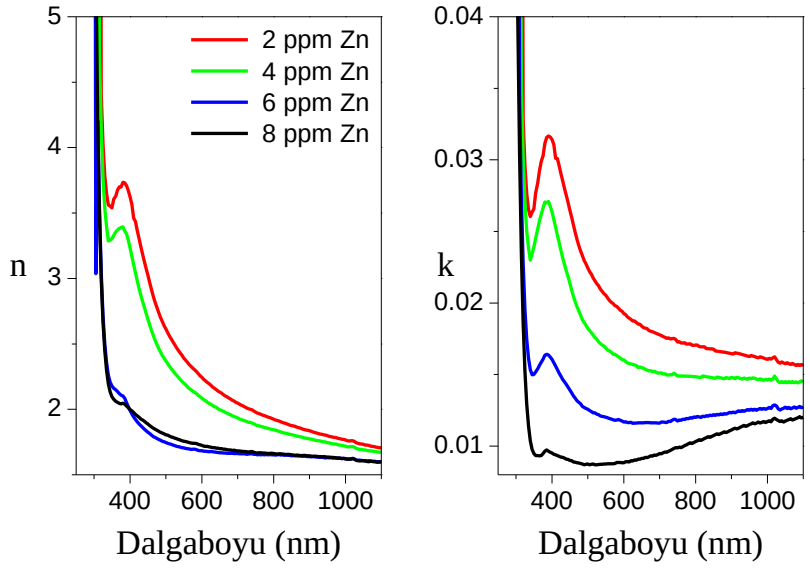


Şekil 3. 41. Bakır ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği

Şekil 3. 41 de 30-40-50 °C n-k grafiklerinde 30 ve 50 °C birbirleriyle uyumlu bir şekilde hareket ederken 40 °C de eğri 400 nm civarlarında bir dalga hareketi göstermiştir. 550nm de krılma indisi ve sönüm katsayısı sırayla 1,85, 2,25, 1,76; 0,100, 0,007, 0,008 olarak gözlenmiştir.



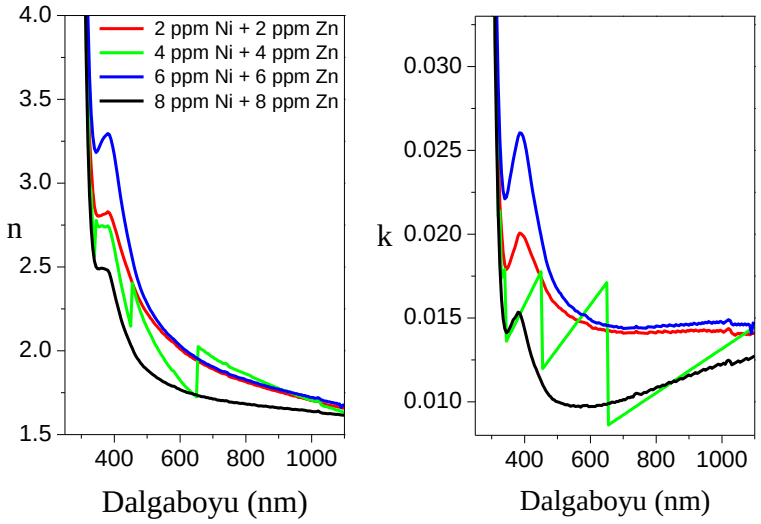
Şekil 3. 42. Bakır ksantata farklı miktarlarda nikel katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği



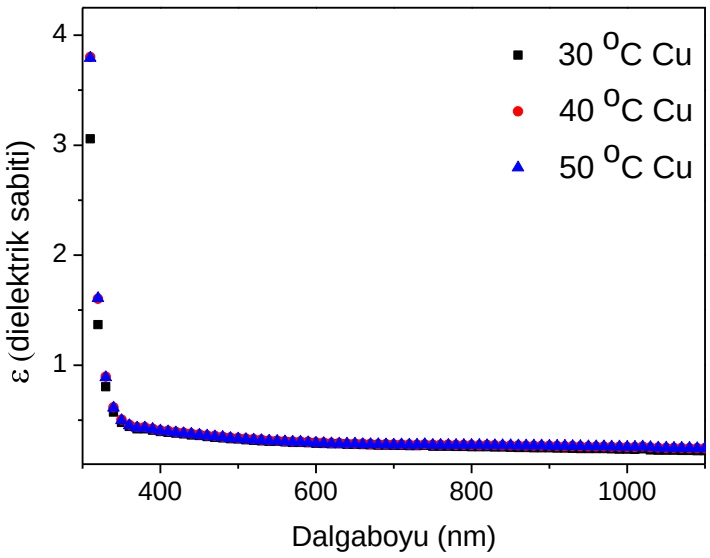
Şekil 3. 43. Bakır ksantata farklı miktarlarda çinko katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği

Katkılamaların n-k grafiklerinde, Şekil 3. 42 de nikel katkılamasında 300-600 nm arası zik zak hareketleri göstermiştir. Bunun nedeni nikel katkılandığında kırılma indisinin anormal dispersiyon göstermesidir. Bu davranış genelde elektromagnetik ışın ile elektron polarizasyonu arasındaki rezonans etkisinden kaynaklanmaktadır [64]. Aynı şekilde 3. 43 de 400 nm de çinko katkılanmasında dalgalanma

görülmüştür. Fakat oldukça orantılı bir şekilde 2-8 ppm e doğru düşüş göstermmiştir. Şekil 3. 44 de birlikte katkılamada ise nikel ve çinko arasında ki kompleksleşme yarışı ya da hangisinin yapıya daha çok katılacağının yarışı görülmüştür. İlginç bir seçimle 2-6 ppm katkılamalarının n-k grafiği, çinko katkılamasının n-k grafiğine, 4-8 ppm katkılamalarının n-k grafiği ise nikel katkılamasının n-k grafiğine benzemiştir.



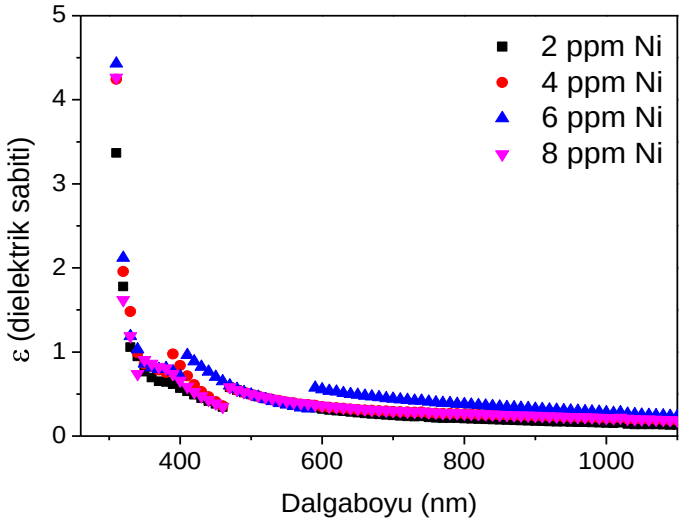
Şekil 3. 44. Bakır ksantata farklı miktarlarda nikel ve çinko katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği



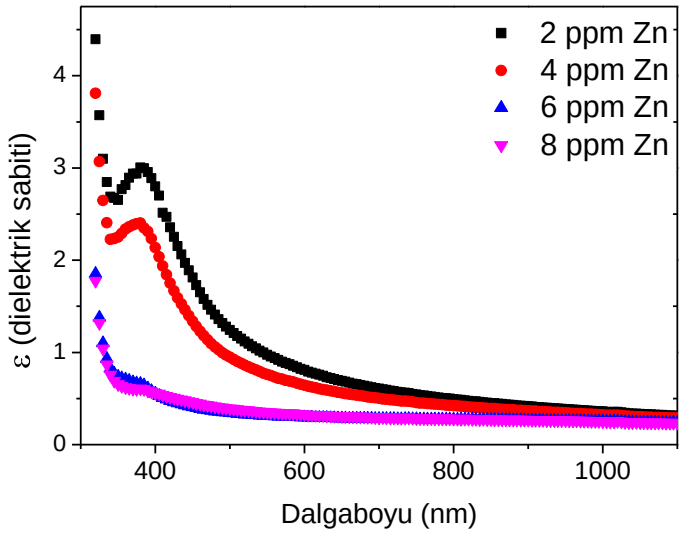
Şekil 3. 45. Bakır ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında dielektrik sabiti değişim grafiği

Yine Şekil 3. 45 de düşük sıcaklıklarda çalışıldığı için sıcaklık farkıyla dielektrik sabitinde kesin bir fark görülmemiştir (550 nm de 0.36). Şekil 3. 46 da dielektrik

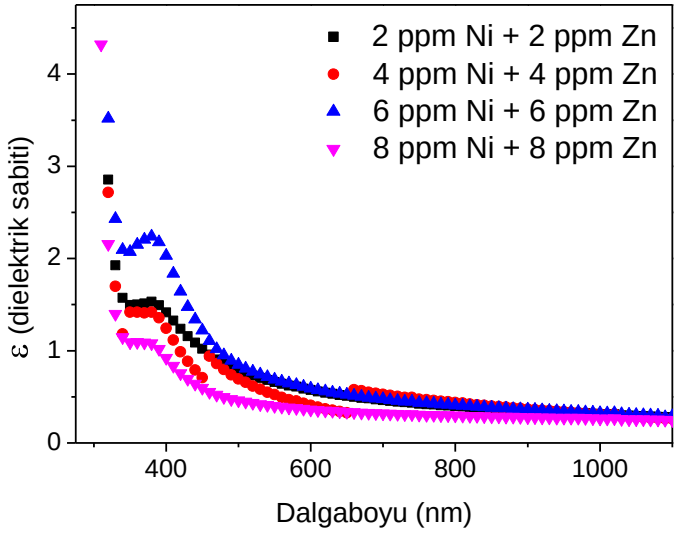
sabiti 0,2-0,4 arasında tespit edilmiştir. Yine beklendiği gibi 400 nm nin altında hızlı bir şekilde yükselişe geçmiştir. Şekil 3. 48 de çinko ve nikel katkılamalarında özellikle çinkonun etkisi gözlenmiştir. Dielektrik sabiti 0,4 civarlarından dalgaboyu 400 nm lere gelince 3 e kadar çıkarak salınım yapmıştır. 8 ppm e doğru çinkonun etkisi azalmıştır. Birlikte katkılamarda çinkonun etkisi nikele göre daha baskındır. 8 ppm e doğru yine çinkonun etkisinin azalması beklenirken 6 ppm de beklenmeyen bir sapma görülmüştür.



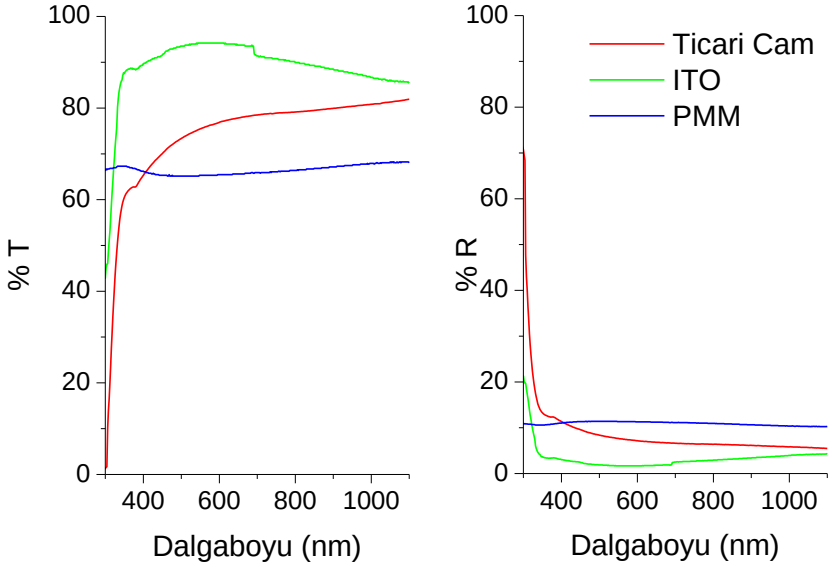
Şekil 3. 46. Bakır ksantata farklı nikel katkılanmasıyla dielektrik sabiti değişim grafiği



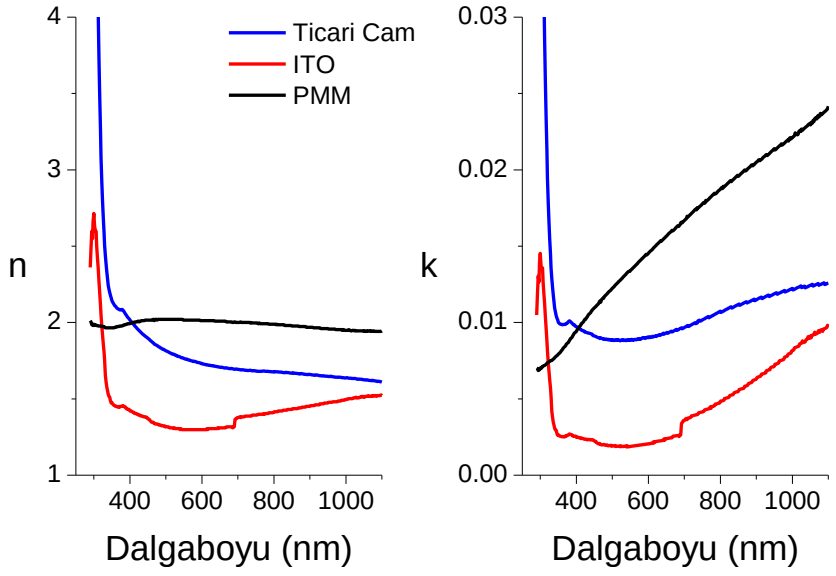
Şekil 3. 47. Bakır ksantata farklı çinko katkılanmasıyla dielektrik sabiti değişim grafiği



Şekil 3. 48. Bakır ksantata farklı nikel ve çinko katkılanmasıyla dielektrik sabiti değişim grafiği

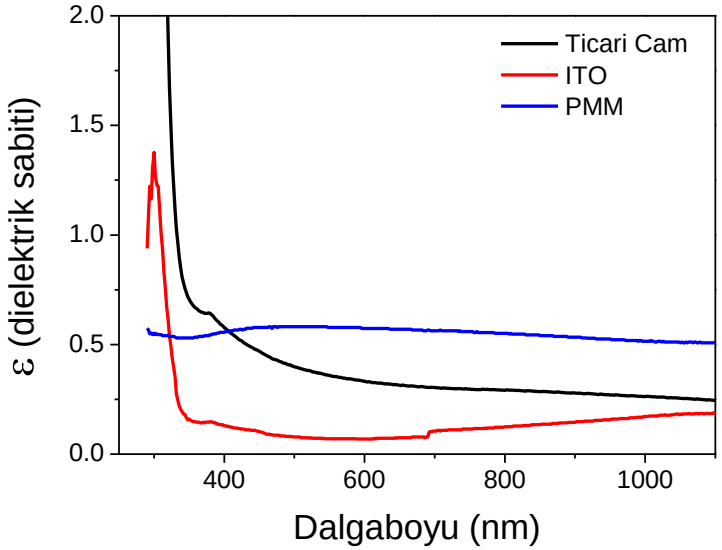


Şekil 3. 49. Bakır ksantatın farklı taban malzemelere kaplanmasıyla % T - % R değişim grafiği

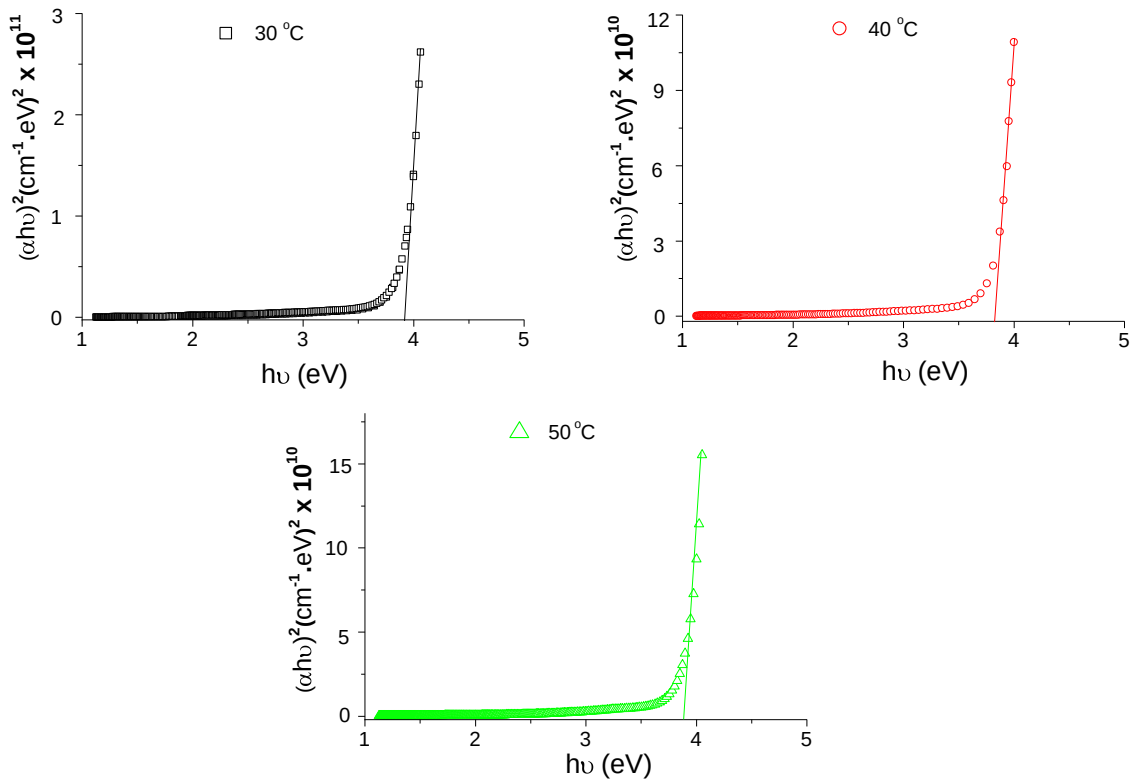


Şekil 3. 50. Bakır ksantatın farklı taban malzemelere kaplanmasıyla kırılma indisi - sönüm katsayısı değişim grafiği

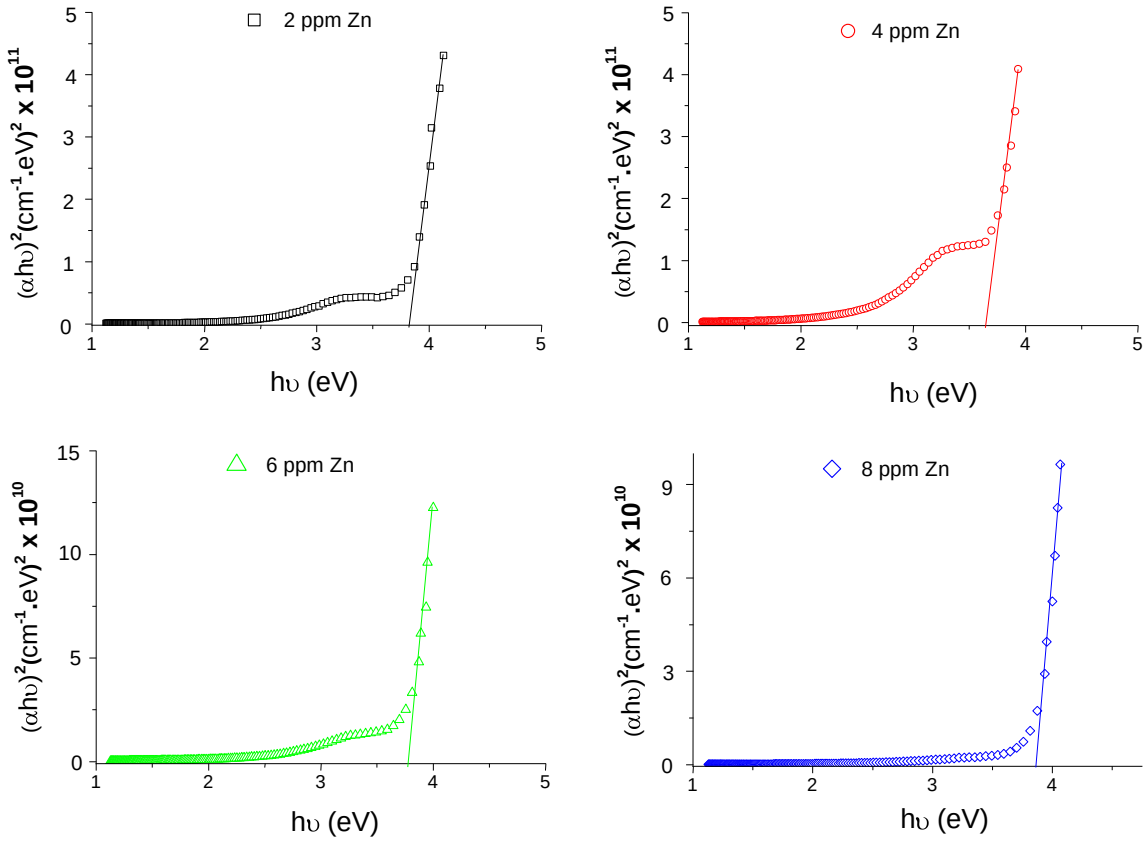
Şekil 3. 49 da bakır ksantatın farklı malzemelere kaplanmasında demir ksantatın farklı malzemelere kaplanmsıyla elde edilen % T - % R grafiğinin tersine, iki eğri arasında çok daha büyük farklar gözlenmiştir. Şekil 3. 50 de kırılma indisinde ise en büyük değeri 550 nm de PMM (2,01) alırken en küçük değeri ITO (1,29) almıştır. Aynı olay Şekil 3. 51 de dielektirk sabitinde de gözlenmiştir (PMM: 0,577; ITO: 0,069).



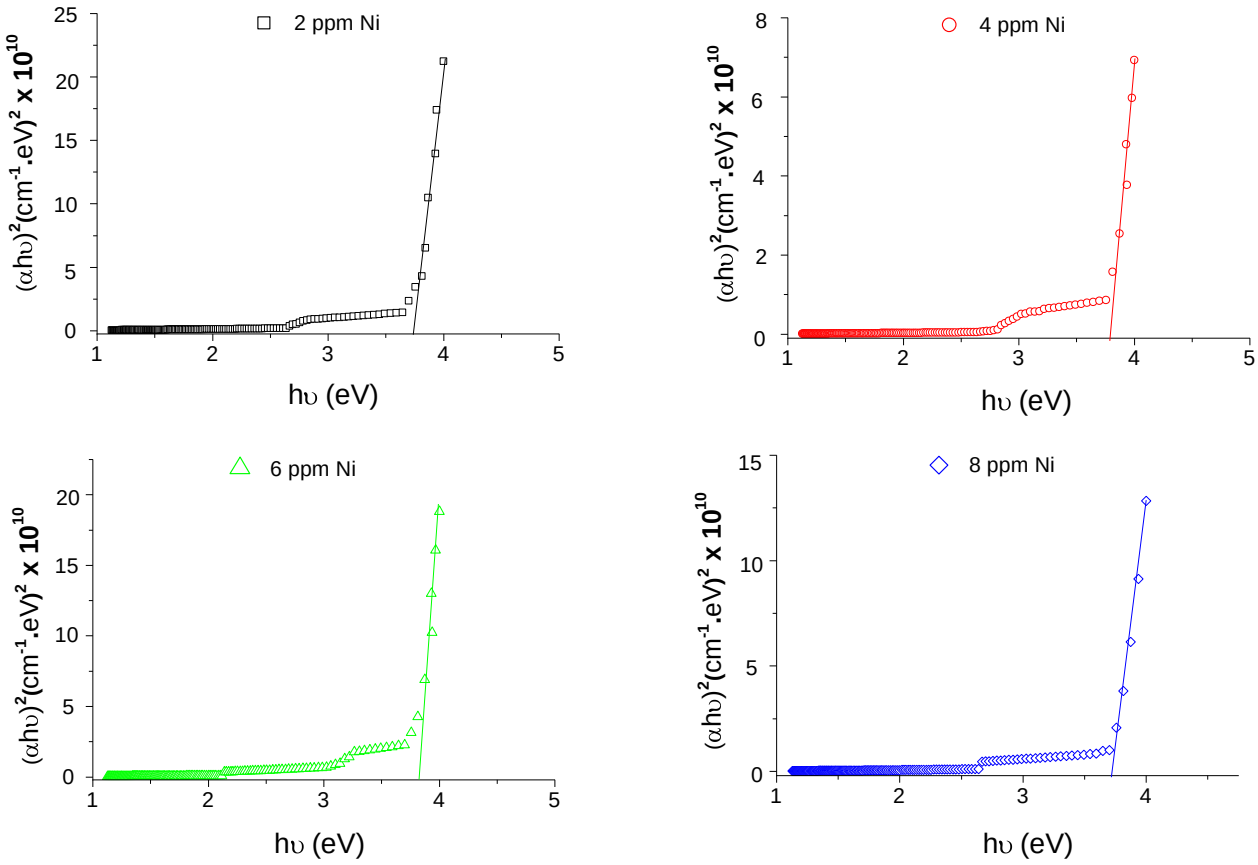
Şekil 3. 51. Bakır ksantatın farklı taban malzemelere kaplanmasıyla dielektrik sabiti değişim grafiği



Şekil 3. 52. Bakır ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında optik bant aralığı grafiği

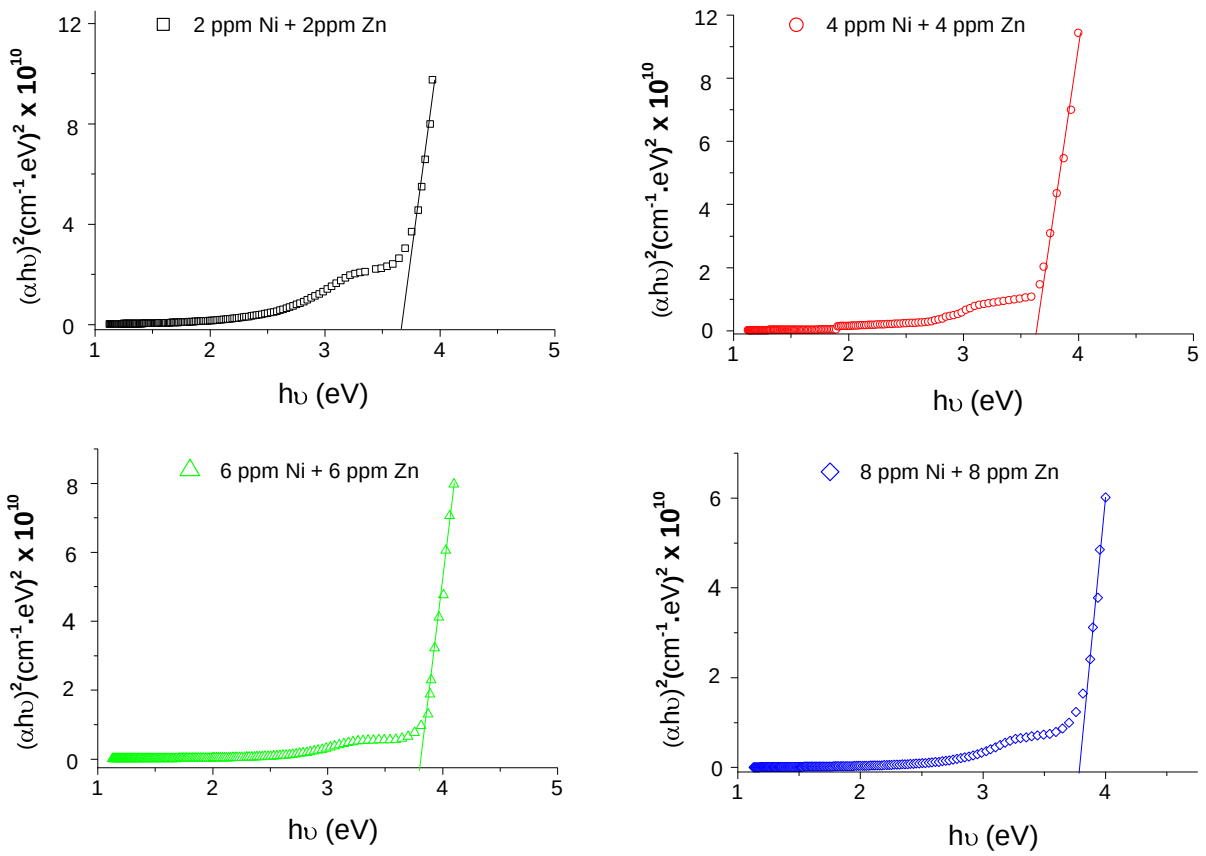


Şekil 3. 53. Bakır ksantata farklı miktarlarda çinko katkılanmasıyla türevli optik bant aralığı grafiği



Şekil 3. 54. Bakır ksantata farklı miktarlarda nikel katkılanmasıyla optik bant aralığı grafiği

Şekil 3. 52 de bakır ksantatın optik bant aralığı film kalınlığının artmasına rağmen düzensiz olarak değişmiştir. Kalınlık 164,7 nm den 236,8 nm ye çıkarken optik bant aralığı ise 3,92, 3,83 ve 3,88 eV olarak değişmiştir. Çinko katkılanmasında ise 2, 4, 6 ve 8 ppm de 3,83, 3,65, 3,78 ve 3,86 eV olarak değişmiştir (Şekil 3. 53). Çinko katkılandığında, çinko ksantattan dolayı ikinci fotonun absorpsiyonuna ve grafikte iki bant aralığının görülmesine neden olmuştur. Nikel katkılanmasıyla katkılama miktarıyla değişmemiş ve 3,70-3,82 eV araşığında seyretmiştir (Şekil 3. 54) [64]. Şekil 3. 55 de birlikte katkılamalarda 3,64 ile 3,80 eV aralığında değişmiştir.



Şekil 3. 55. Bakır ksantata farklı miktarlarda çinko ve nikel katkılanmasıyla türevli optik bant aralığı grafiği

Tablo 3. 3. Bakır ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında ve farklı değerlerde çinko ve nikel katkılanmasıyla optik bant aralığı değerleri

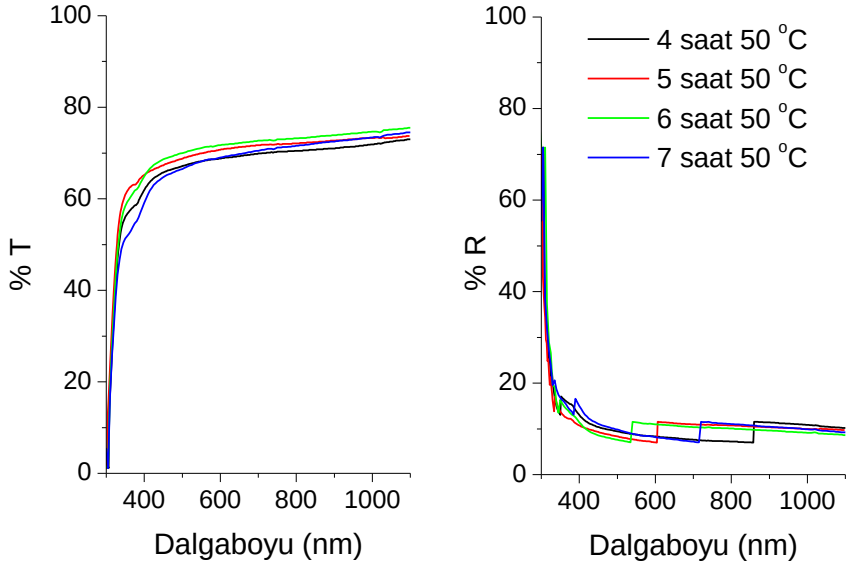
Bakır Ksantat Depolama sıcaklığına göre (^oC)	$(\alpha h\upsilon)^2$ – hυ grafiğinden optik bant aralığı (eV)	1. Türevinden optik bant aralığı (eV)
30	3.92	3.97
40	3.83	3.87
50	3.88	3.92
2 ppm Zn	3.83	3.88
4 ppm Zn	3.65	3.71
6 ppm Zn	3.78	3.84
8 ppm Zn	3.86	3.93
2 ppm Ni	3.73	3.80
4 ppm Ni	3.70	3.83
6 ppm Ni	3.82	3.87
8 ppm Ni	3.72	3.79
2 ppm Zn + 2 ppm Ni	3.66	3.78
4 ppm Zn + 4 ppm Ni	3.64	3.69
6 ppm Zn + 6 ppm Ni	3.80	3.86
8 ppm Zn + 8 ppm Ni	3.79	3.82

3.1.3. Kobalt Ksantatların Optik Özellikleri

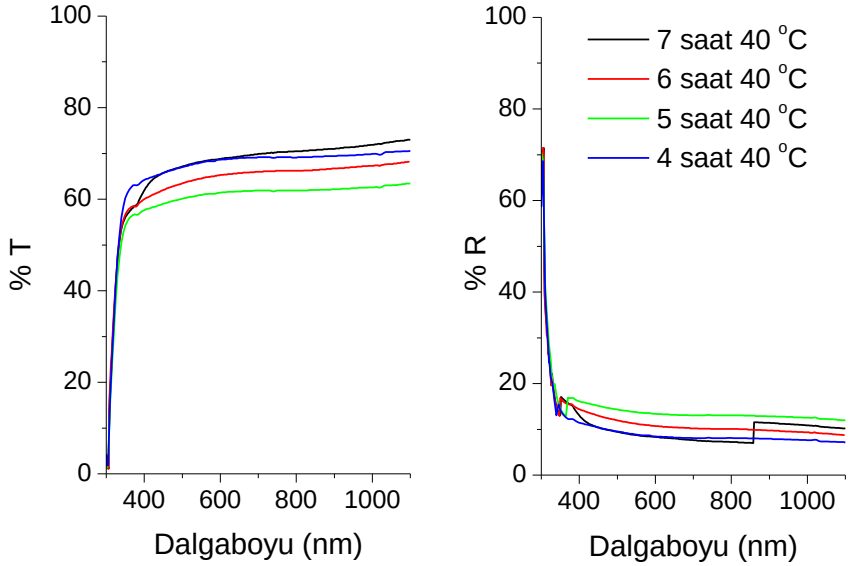
Kobalt ksantat filmlerinin üretimin de de yine bakır ksantat üretiminde ki sıkıntılarlar karşılaşılmıştır. Yine diğer filmlerin üretiminde olduğu gibi derişim parametreleri taranmışıtr. 0,1-0,01-0,001 molardan en iyi parametre 0,1 M seçilmiştir. Diğerlerinde çok az film oluşumu görülmüştür. 0,01-0,001 M derişimlerinde oluşan filmlerin kalitesi düşük olduğu için incelemeye gerek görülmemiştir. 0,1 M da elde edilen filmler de sıcaklık ve süre için uygun bir parametre belirlenmeye çalışılmışıtr. 30 °C-40 °C ve 50 °C de geçirgenlik dikkate alındığında depolama süresi hepsi için uygun görülse de bu sıcaklıkta faz transfer metodu kullanılmadığı için cam üzerinde sadece zayıf küçük izler görülmüştür. Bu yüzden 30 °C-40 °C ve 50 °C de filmlerin üretimlerden vazgeçilmiştir. 0,1 M da bile sadece çözeltinin üst kısmında birikmiş topaklaşma görülmüştür ve film oluşumu gözlenememiştir. Bu yüzden gliserinden faydalanılarak ince film üretiminde yeni bir metot ve mekanizma geliştirilmiştir.

30 °C-40 °C ve 50 °C de filmler yeni bir metotla tekrar üretilmiştir. Bütün sıcaklıklarda geçirgenlik eğrisi % 70-80 arasında başladığı ve 50 °C de üretilen filmler 40°C de üretilenlerden daha iyi olduğu için en uygun depolama sıcaklığı ve süresi 50°C de 4 saat olarak belirlenmiş ve çalışmanın devamında bu parametre üzerinden devam edilmiştir.

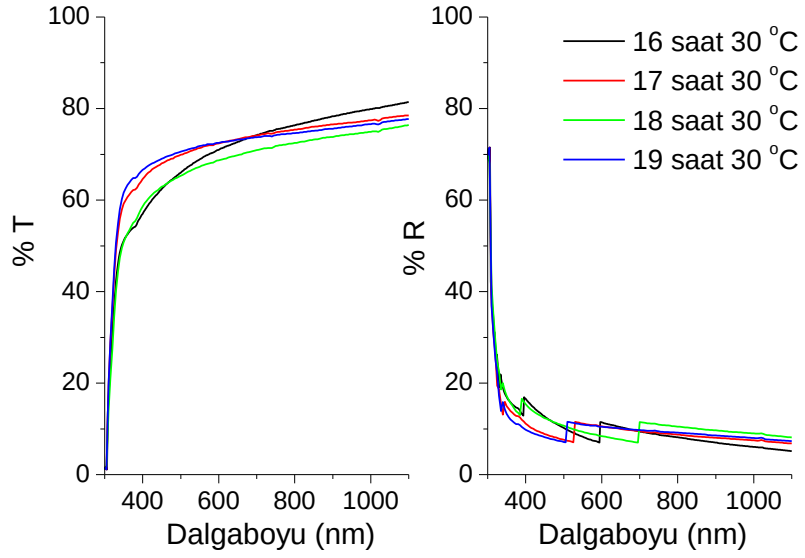
Kobalt ksantatlara yapılan katkılamada 2-8 ppm e kadar Fe, 2-8 ppm e kadar Ni ve 2-8 ppm Fe ve Ni in birlikte katkılaması yapılmıştır. Fe katkılandığında 2 ppm de % 65-70 lerden başlayan geçirgenlik eğrisi sırasıyla 4 ppm de % 50-55, 6 ppm de % 50, 8 ppm de yaklaşık olarak % 40 arasına düşmüştür. Diğer filmlerin aksine geçirgenlik eğrilerinin başlangıcında düzenli bir azalma görülmemiştir. Filmin kalınlığı düzenli bir şekilde artmamıştır. Ni katkılamada ise 6 ile 8 ppm arasında pek bir fark olmasada 4 ppm lik yapılan katkılama % 60 lardan başlarken 2 ppm lik katkılama % 45 lerden başlamıştır. Tek tek katkılama yapıldığında geçirgenlik eğrilerinin başlangıçları düzenli bir şekilde azalmazken, birlikte Ni ve Fe katkılandığında 2-8 ppm e kadar düzenli bir düşüş görülmüştür. 2-4 ppm arasında geçirgenlik eğrisi yavaş bir şekilde azalırken, hızlı bir düşüşden sonra 6-8 ppm arasında yine düzenli ve yavaş bir düşüş görülmüştür (Şekil 3. 56 - 3. 58).



Şekil 3. 56. Kobalt ksantatın 50°C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği

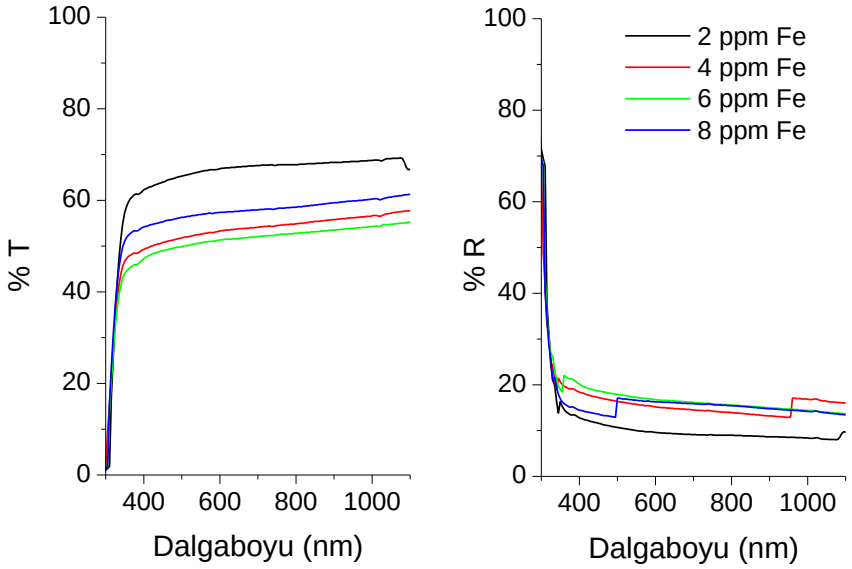


Şekil 3. 57. Kobalt ksantatın 40°C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği

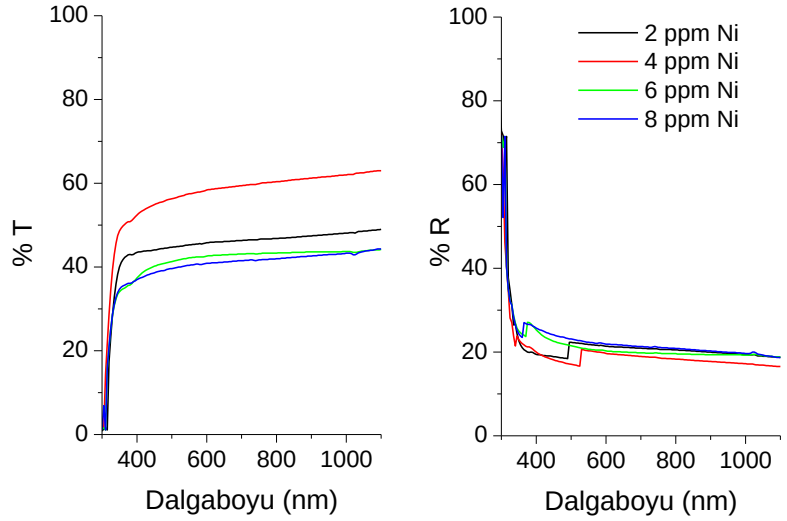


Şekil 3. 58. Kobalt ksantatın 30°C de farklı depolama sürelerinde dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği

% T - % R grafiklerinde taranan depolam sıcaklıklarında ve depolama sürelerinde aralarında çok büyük bir fark görülmemiştir (Şekil 3. 56 – 3. 58). Sadece depolama sıcaklığı 40 °C de 4 saat depolama süresinde ilginç bir şekilde 300 – 500 nm arasında düğümlenme görülmüştür. Bunun ortamda var olan kirliliklerden kaynaklandığı sanılmaktadır.

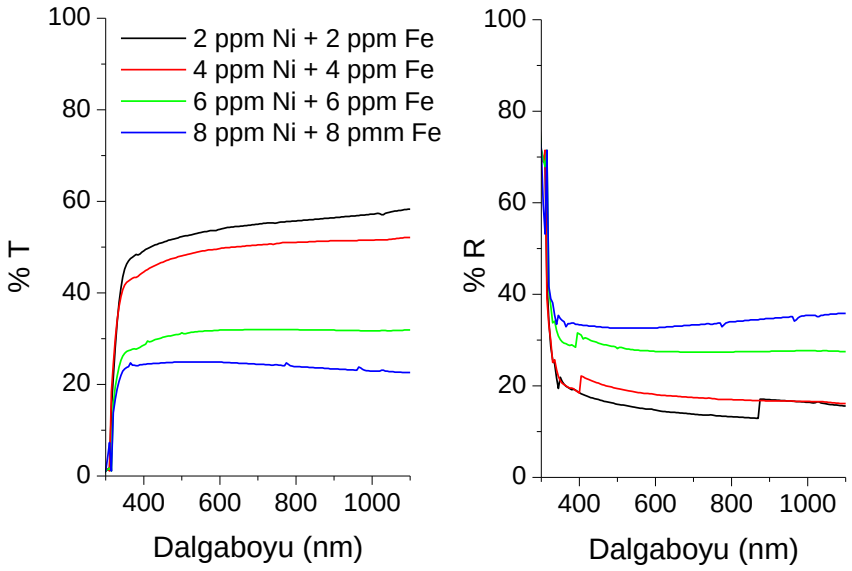


Şekil 3. 59. Kobalt ksantata farklı miktarlarda demir katkılanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği

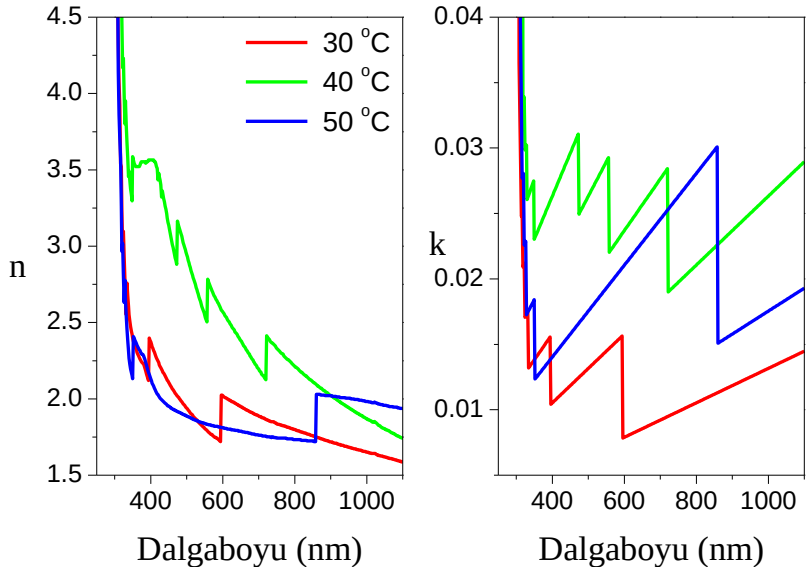


Şekil 3. 60. Kobalt ksantata farklı miktarlarda nikel katkılanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği

Şekil 3. 59 da demir katkılamasında % T - % R 2 ppm den 6 ppm e kadar fark azalırken 8 ppm de tekrar yükselmiştir. Bu 6 ppm den sonra ya film bozulmakta ya da daha fazla doplama yapılamamasından kaynaklandığı sanılmaktadır. Şekil 3. 60 da nikel katkılamasında da 2 den 4 ppm e doğru % T - % R aralığı açılırken 6-8 ppm de aşağı yukarı aynı seviyede kalmıştır. Bunların aksine Şekil 3. 61 de birlikte katkılamada 2-8 ppm e doğru son derece düzenli bir şekilde aralık daralmıştır.

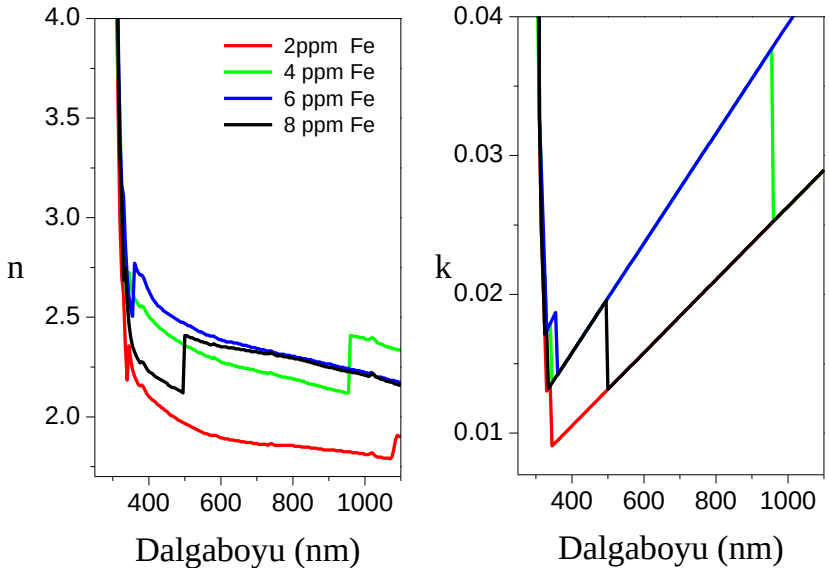


Şekil 3. 61. Kobalt ksantata farklı miktarlarda demir ve nikel katkılanmasıyla dalgaboyuna göre % T - % R değişim grafiği



Şekil 3. 62. Kobalt ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği

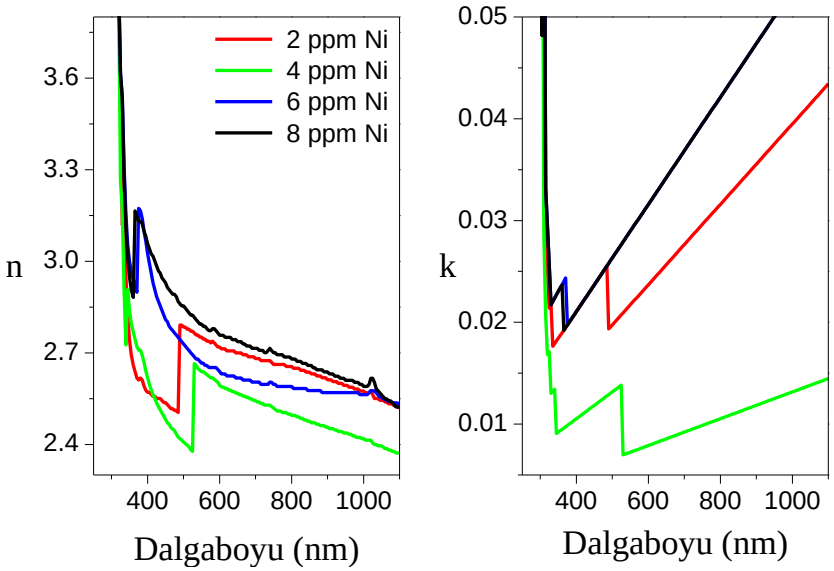
Kobalt ksantat nikel katkılamasında olduğu gibi Şekil 3. 62 de farklı depolama sıcaklıklarında anormal dispersiyon göstermiştir. Şekil 3. 63 de kırılma indisi 30 ve 50 derecede 1,80 civarlarındayken 40 derecede 2,60 civarlarında görülmüştür.



Şekil 3. 63. Kobalt ksantata farklı miktarlarda demir katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği

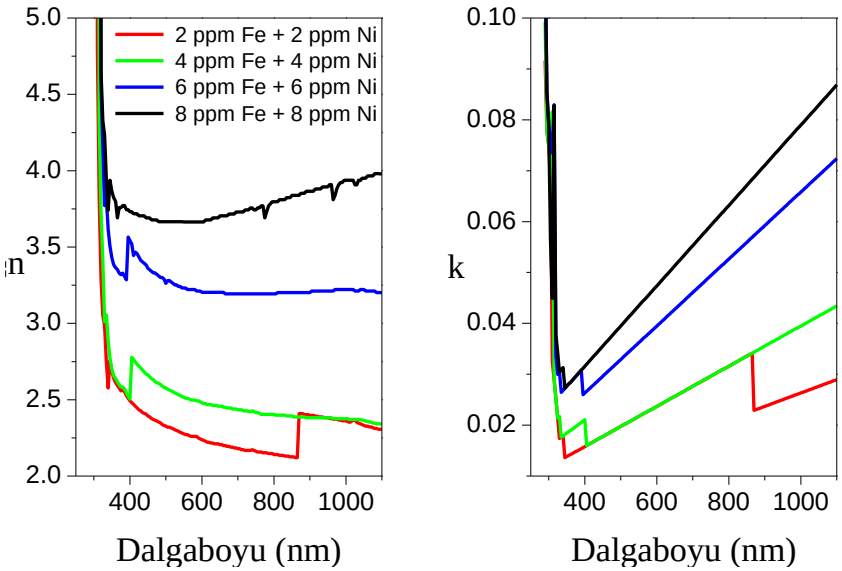
Sıcaklık taramasındaki n-k grafiğinde diğer bazı ksantatlarda olduğu gibi kobalt ksantat da zik zaklar çizmiştir. Bu etkinin katkılamarda bir nebze azaldığı görülmüştür (Şekil 3. 63 ve 3. 64). Nikel ve demir katkılaması karşılaştırıldığında

özellikle bunda demirin etkili olduğu görülmüştür (Şekil 3. 65). Hatta birlikte katkılamalarda 2-8 ppm e doğru dalgaboyuna karşı düzenli bir artış olduğu gözlenmiştir.

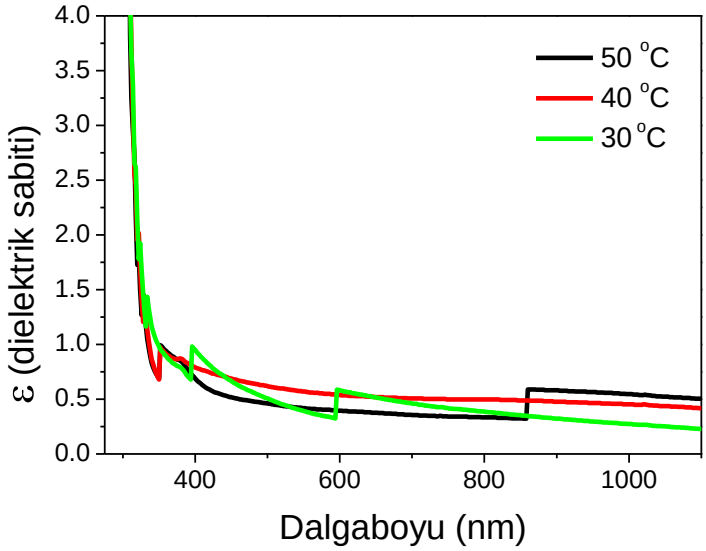


Şekil 3. 64. Kobalt ksantata farklı miktarlarda nikel katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği

Nikel ve demir katkılanmasının nedeni daha önce kobalt katkılamasında bahsedildiği gibi elektromanyetik özellik gösteren ışığın elektron polarizasyonu ile eşleşmesinden kaynaklanmaktadır [64].

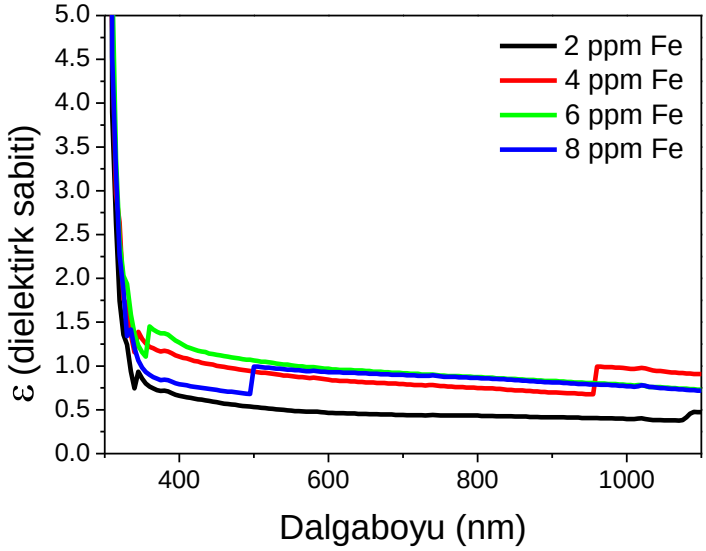


Şekil 3. 65. Kobalt ksantata farklı miktarlarda demir ve nikel katkılanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği

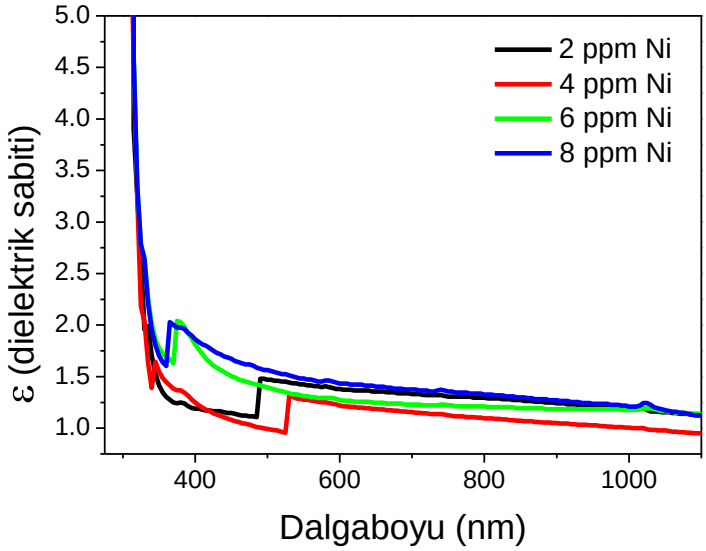


Şekil 3. 66. Kobalt ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında dalgaboyuna göre dielektrik sabiti değişim grafiği

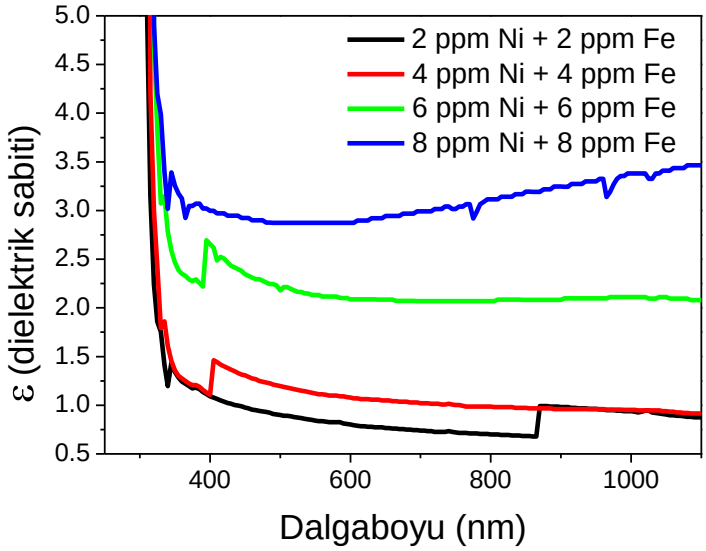
Şekil 3. 66 da gösterildiği gibi dielektirik sabiti ise 0,50 ile 0,75 arasında seyretmiştir. Şekil 3. 67 de demir katkılanmasıyla 550 nm de 1,20 civarlarında seyrederken, Şekil 3.68 de nikel katkılanmasıyla 1,50 ile 1,75 arasında ve Şekil 3.69 da, birlikte katkılamada katkılama miktarının artışıyla 3,25 i bulan değerler almıştır.



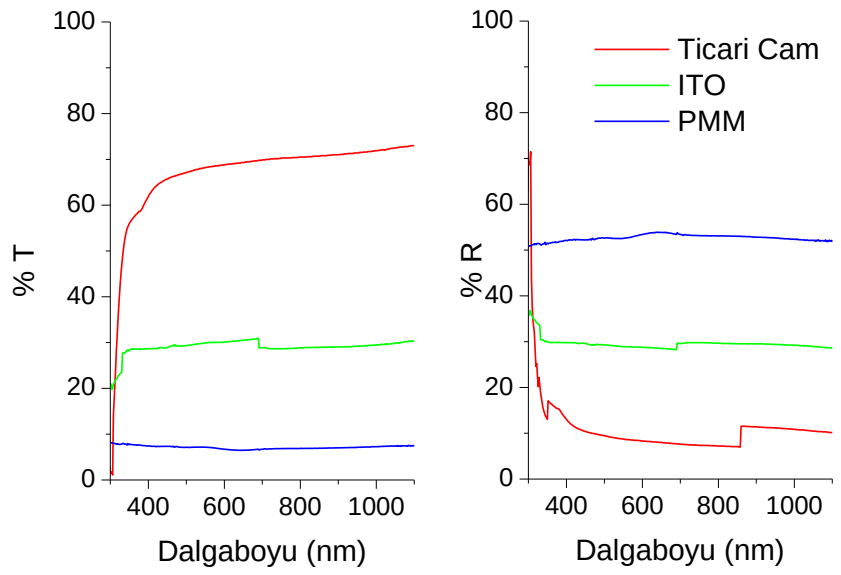
Şekil 3. 67. Kobalt ksantata farklı miktarlarda demir katkılanmasıyla dalgaboyuna göre dielektrik sabiti değişim grafiği



Şekil 3. 68. Kobalt ksantata farklı miktarlarda nikel katkılanmasıyla dalgaboyuna göre dielektrik sabiti değişim grafiği

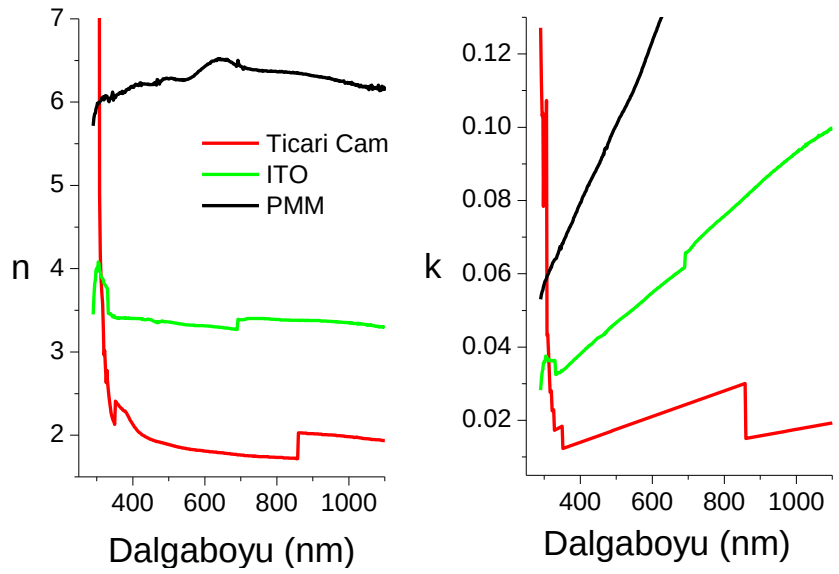


Şekil 3. 69. Kobalt ksantata farklı miktarlarda demir ve nikel katkılanmasıyla dalgaboyuna göre dielektrik sabiti değişim grafiği

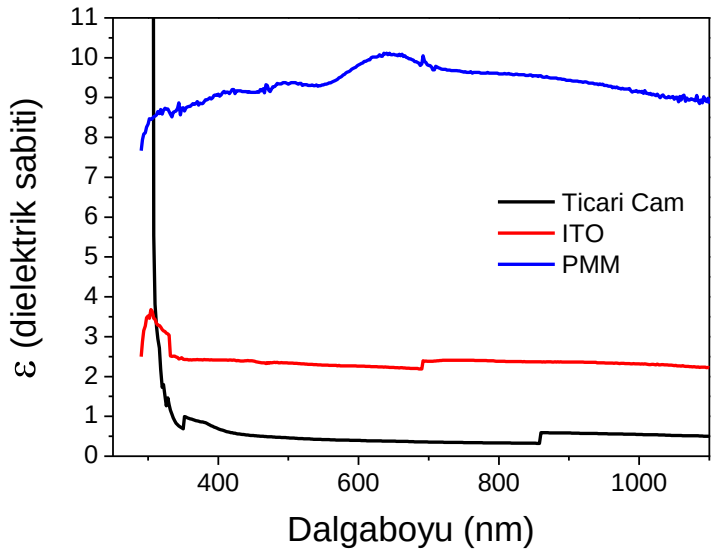


Şekil 3. 70. Kobalt ksantatın farklı taban malzemelere kaplanmasıyla dalgaboyuna göre % T – % R değişim grafiği

Şekil 3. 70 de ITO üzerine yapılan kaplamalarda diğerlerine göre % T - % R arasındaki fark neredeyse sıfıra inmiştir. Ticari cam da yine beklendiği gibi yüksek geçirgenlik göstermiştir.

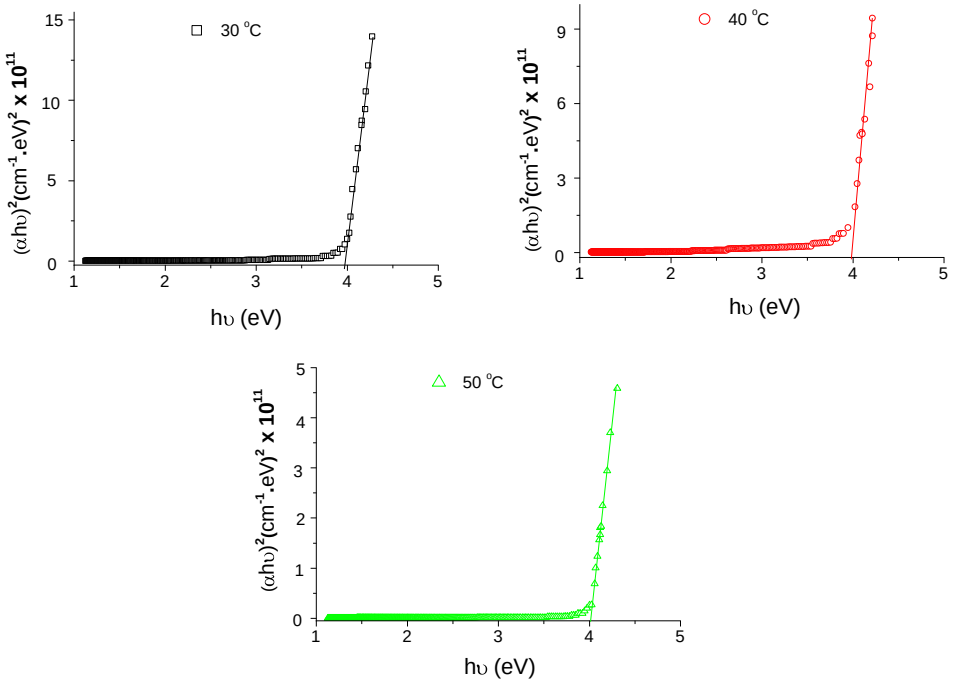


Şekil 3. 71. Kobalt ksantatın farklı taban malzemelere kaplanmasıyla dalgaboyuna göre kırılma indisi – sönüm katsayısı değişim grafiği

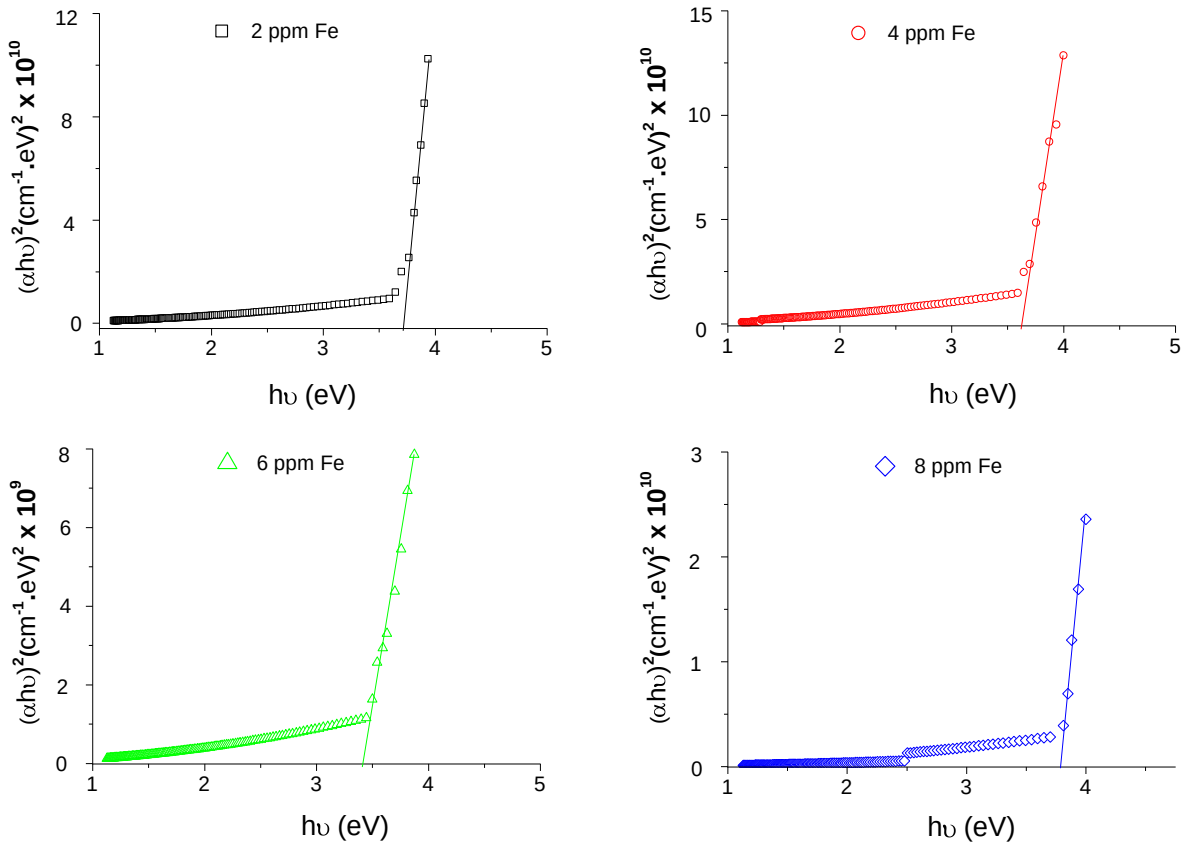


Şekil 3. 72. Kobalt ksantatın farklı taban malzemelere kaplanmasıyla dalgaboyuna göre dielektrik sabiti değişim grafiği

Şekil 3.71 de kırılma indisi yine ticari cam üzerine yapılan katkılamalarda 550 nm de 1,80 civarlarındayken ITO da 3,40 civarlarında PMM taban malzemedeyse 6 yı geçmiştir. Şekil 3. 72 de dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişiminde de aynı şey görülmüştür. Ticari camda 0,5 civarlarındayken ITO da 2,50 civarlarında PMM de 9 u geçmiştir.

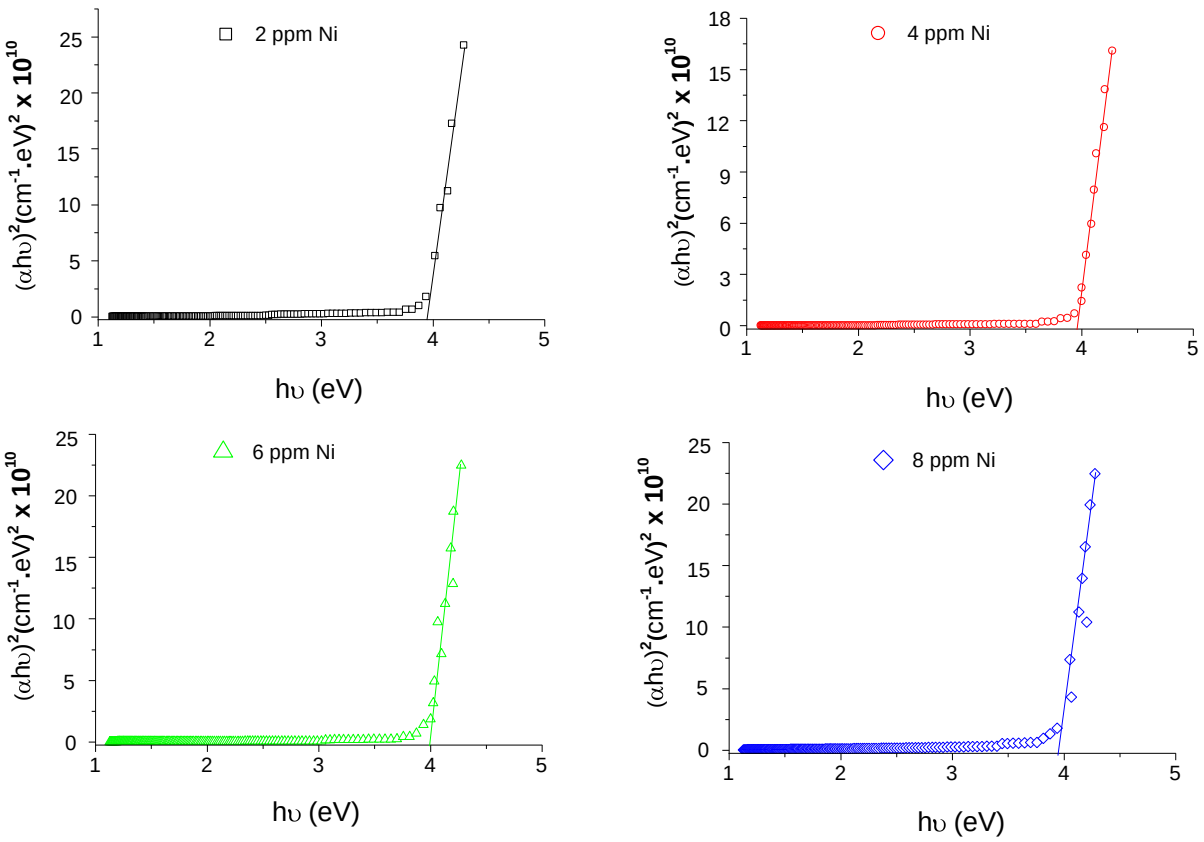


Şekil 3. 73. Kobalt ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında optik bant aralığı grafiği

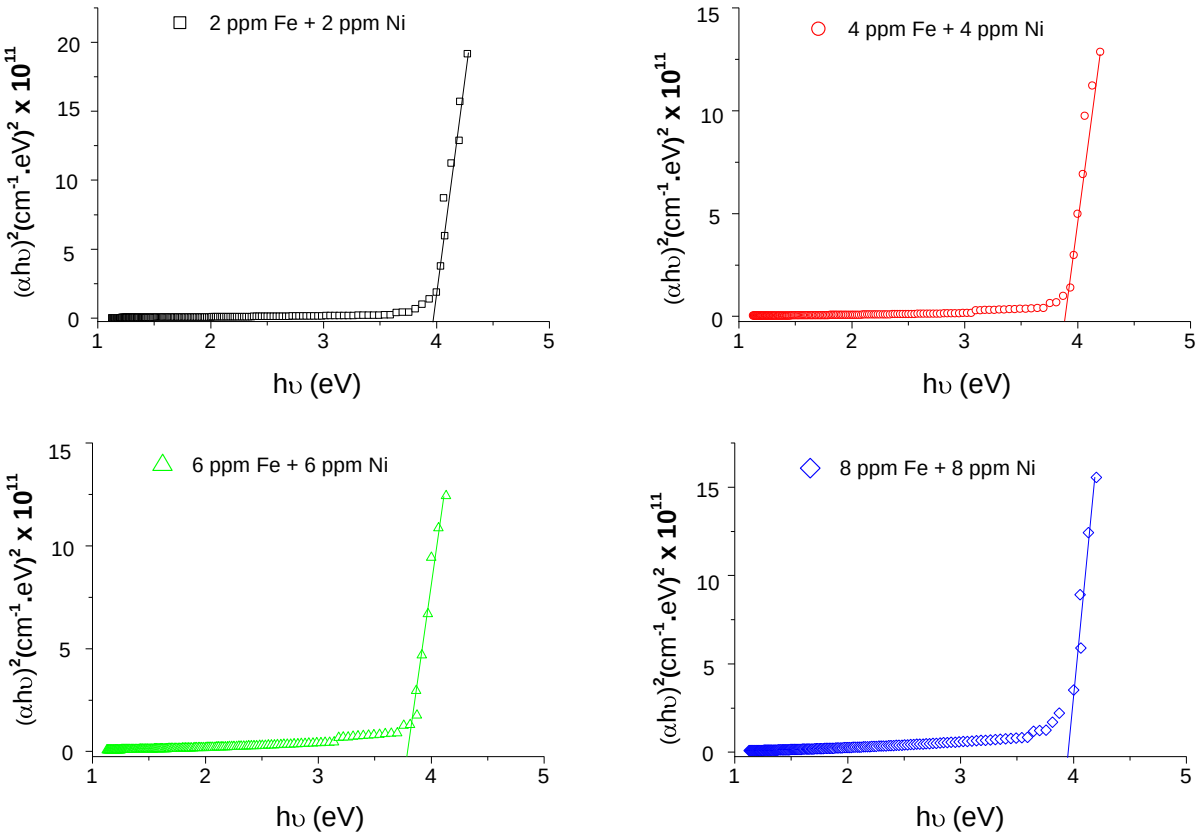


Şekil 3. 74. Kobalt ksantata farklı miktarda demir katkılanmasıyla optik bant aralığı grafiği

Kobalt ksantatın optik bant aralığı depolama sıcaklığı ile çok fazla bir değişme göstermeyerek 3,99 ile 4,02 eV civarlarında değerler almıştır (Şekil 3. 73). Şekil 3. 74 de ki gibi demir katkılandığında da çok fazla bir değişim görülmemiştir ve 3,91-3,99 eV aralığında değişmiştir [65]. Daha önce de araştırmacılar tarafından demir katkılandığında bant aralığının yükseldiği görülmüştür (Şekil 3. 74). Nikel katkılandığında da aynı durum söz konusuydu (Şekil 3. 75) [64]. Birlikte katkılama da ise 3,85 eV a kadar düşüş görülmüştür (Şekil 3. 76).



Şekil 3. 75. Kobalt ksantata farklı miktarda nikel katkılanmasıyla optik bant aralığı grafiği



Şekil 3. 76. Kobalt ksantata farklı miktarda demir ve nikel katkılanmasıyla optik bant aralığı grafiği

Tablo 3. 4. Kobalt ksantatın farklı depolama sıcaklıklarında ve farklı değerlerde demir ve nikel katkılanmasıyla optik bant aralığı değerleri

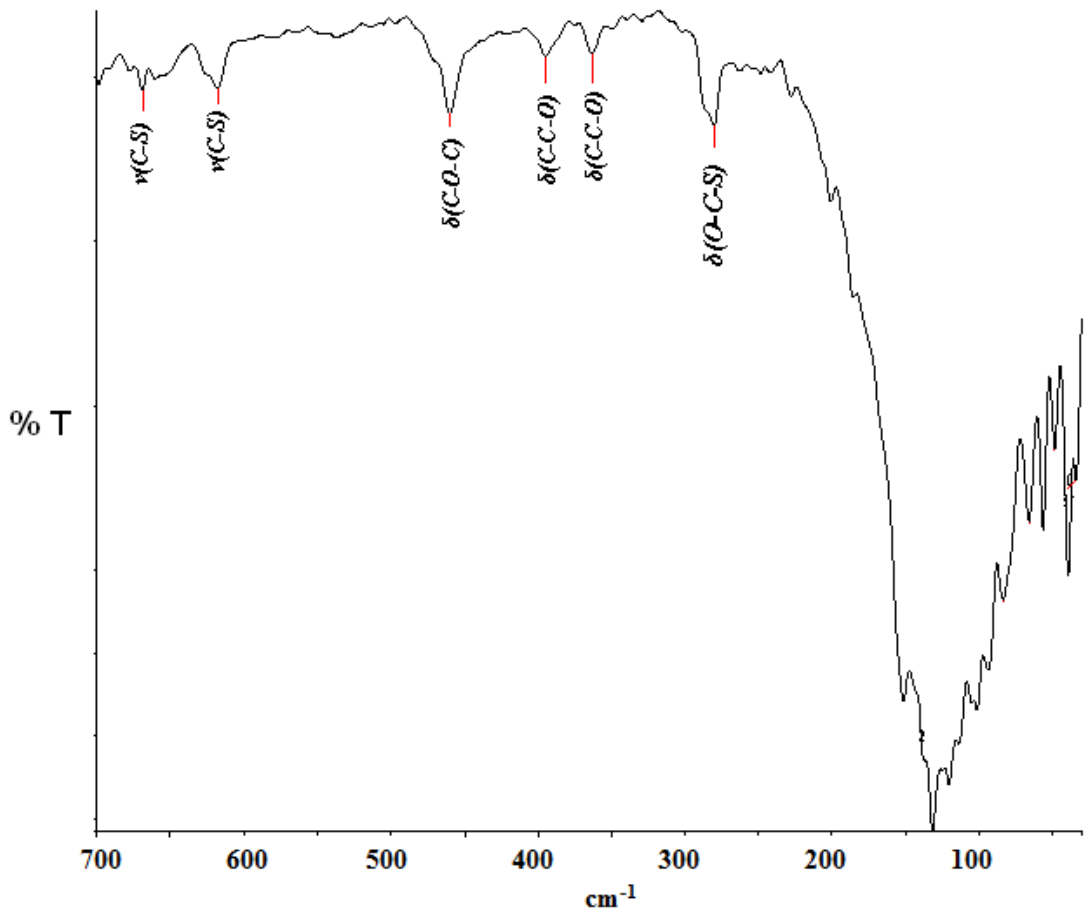
Kobalt Ksantat Depolama sıcaklığına göre (^oC)	$(\alpha h\upsilon)^2$ – hυ grafiğinden optik bant aralığı (eV)	1. Türevinden optik bant aralığı (eV)
30	3.99	4.01
40	3.99	3.99
50	4.02	4.01
2 ppm Fe	3.91	3.89
4 ppm Fe	3.99	3.96
6 ppm Fe	3.99	3.96
8 ppm Fe	3.91	3.89
2 ppm Ni	3.91	3.86
4 ppm Ni	3.99	3.90
6 ppm Ni	3.99	3.90
8 ppm Ni	3.91	3.86
2 ppm Fe + 2 ppm Ni	3.99	3.91
4 ppm Fe + 4 ppm Ni	3.93	3.87
6 ppm Fe + 6 ppm Ni	3.85	3.81
8 ppm Fe + 8 ppm Ni	3.85	3.81

Nikel katkılanmalarında literatürde de olduğu gibi belli bir değer aralığında artıp azaldığı görülmmüştür [64].

3. 1. Yapısal Özellikleri ve Analizi

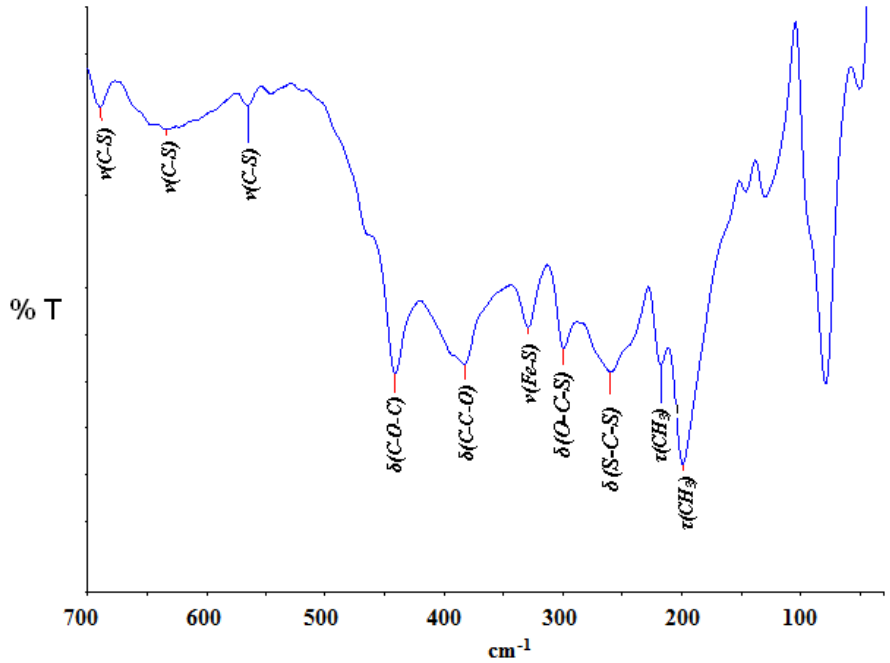
3.1.1. IR Analizi

3.1.1.1. FIR Analizi



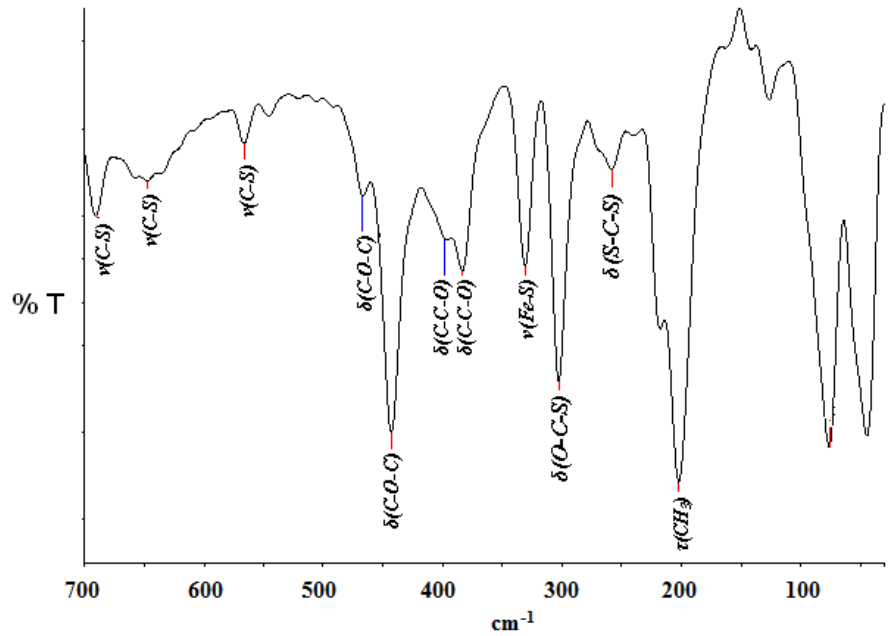
Şekil 3. 77. Potasyum İzopropil Ksantat Katı Tozunun FIR Spektrumu

Şekil 3. 77 de potasyum izopropil ksantatın katı tozunun FIR bölgedeki analizinde, 200 cm^{-1} in çok daha altında kalan pikler incelemeye gerek görülmemiştir. 669-617 cm^{-1} de C-S titreşimleri, 460 cm^{-1} de C-O-C bükülme titreşimleri, 394-363 cm^{-1} de C-C-O bükülme titreşimleri, 280 cm^{-1} de O-C-S bükülme titreşimleri görülmüştür.



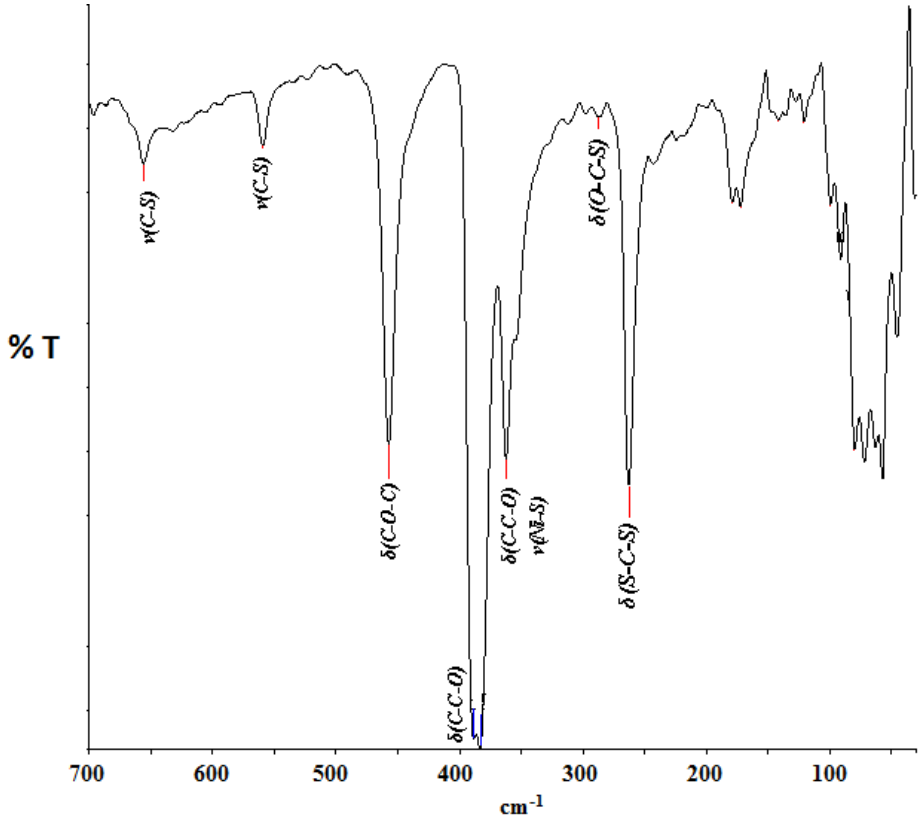
Şekil 3. 78. Demir Ksantat Katı Tozunun FIR Spektrumu

Şekil 3. 78 de gösterildiği gibi demir ksantatın katı tozunun FIR bölgesindeki analizinde 689-633-564 cm^{-1} de C-S titreşimleri, 441 cm^{-1} de C-O-C bükülme titreşimleri, 383 cm^{-1} de C-C-O bükülme titreşimleri görülmüştür. 329 cm^{-1} de Fe-S gerilme titreşimleri, 299 cm^{-1} O-C-S bükülme titreşimleri, 259 cm^{-1} de S-C-S bükülme titreşimleri, 217-199 cm^{-1} lerde ise $-CH_3$ torsiyona ait titreşimler görülmüştür. Bunun daha altındaki titreşimler incelenmemiştir.



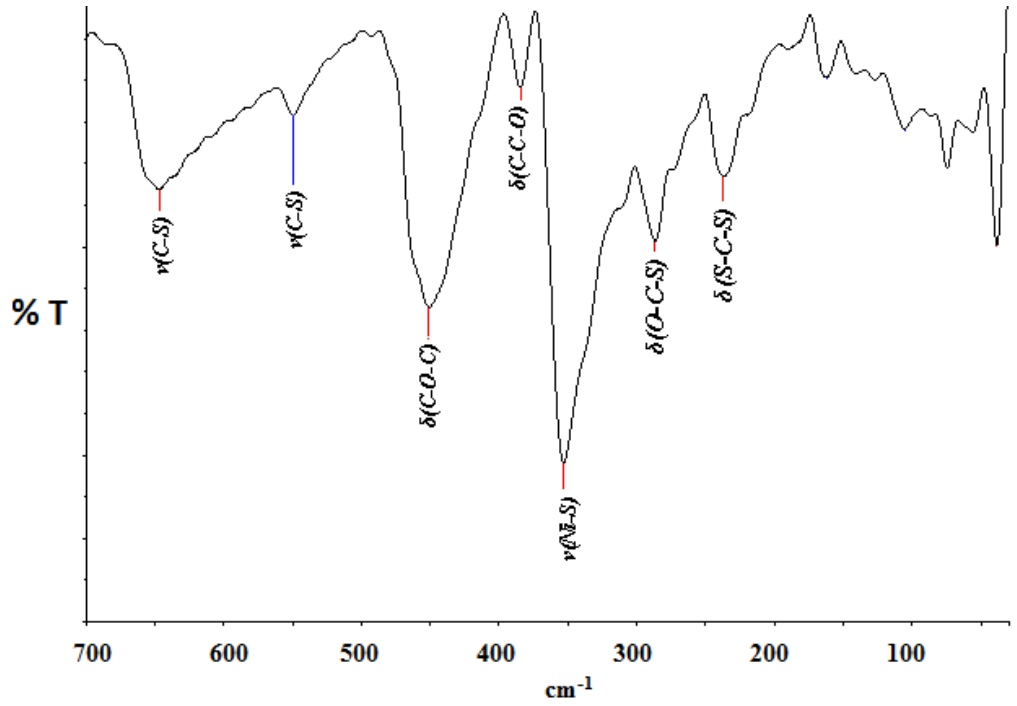
Şekil 3. 79. Cam Üzerinde Demir Ksantat Filminin FIR Spektrumu

Şekil 3.79 da görüldüğü gibi demir ksantatın cam üzerindeki filminin FIR bölgesi analizinde 690-647-564 cm^{-1} de C-S titreşimleri, 466-443 cm^{-1} de C-O-C bükülme titreşimleri, 398-388 cm^{-1} de C-C-O bükülme titreşimleri görülmüştür. 330 cm^{-1} de Fe-S gerilme titreşimleri, 302 cm^{-1} O-C-S bükülme titreşimleri, 258 cm^{-1} de S-C-S bükülme titreşimleri, 202 cm^{-1} lerde ise $-CH_3$ torsiyona ait titreşimler tespit edilmiştir. Bunun daha altındaki titreşimleri incelenmemiştir. Katı toza göre cam üzerindeki nano boyuttaki film ilk başlarda titreşim sinyalleri gözlenemediği için film aynı şartlarda hazırlanan banyolara birkaç kez daldırılarak kalınlaştırılmış, ölçümü alınan filmlerin optik özellikleri incelenirken filmlerin arka tarafı seyreltik HCl asit ile temizlenirken IR ölçümlerinde temizlenmemiştir. Kalınlaştırılarak elde edilen mikron mertebesindeki filmin sinyallerinin 1-10 cm^{-1} aralığında kaydığı tespit edilmiştir. Katı toz titreşim sinyallerinin geçirgenliği % 45-70 civarlarında gözlenebilirken, filmin titreşim sinyallerinin geçirgenliği % 60-80 civarlarında görülebilmiştir.



Şekil 3. 80. Nikel ksantat katı tozunun FIR spektrumu

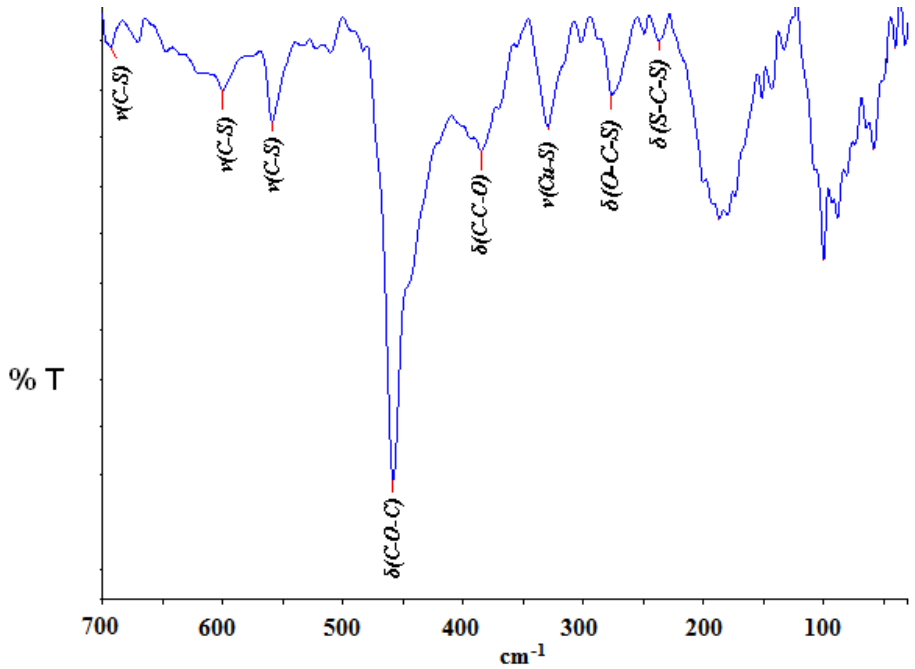
Şekil 3.80 de verildiği gibi nikel ksantatın katı tozunun FIR bölge analizinde 656-559 cm^{-1} de C-S titreşimleri, 457 cm^{-1} de C-O-C bükülme titreşimleri, 393-394-362 cm^{-1} de C-C-O bükülme titreşimleri görülmüştür. Ksantatın metalle kompleks yapmamış pikleri karşılaştırıldığında Ni-S bağının katkısıyla da (362 cm^{-1}) bu piklerin oldukça güçlendiği görülmüştür. 287 cm^{-1} O-C-S bükülme titreşimleri, 262 cm^{-1} de S-C-S bükülme titreşimleri görülmektedir. Bunun daha altındaki titreşimleri incelenmemiştir.



Şekil 3. 81. Cam üzerindeki nikel ksantat filminin FIR spektrumu

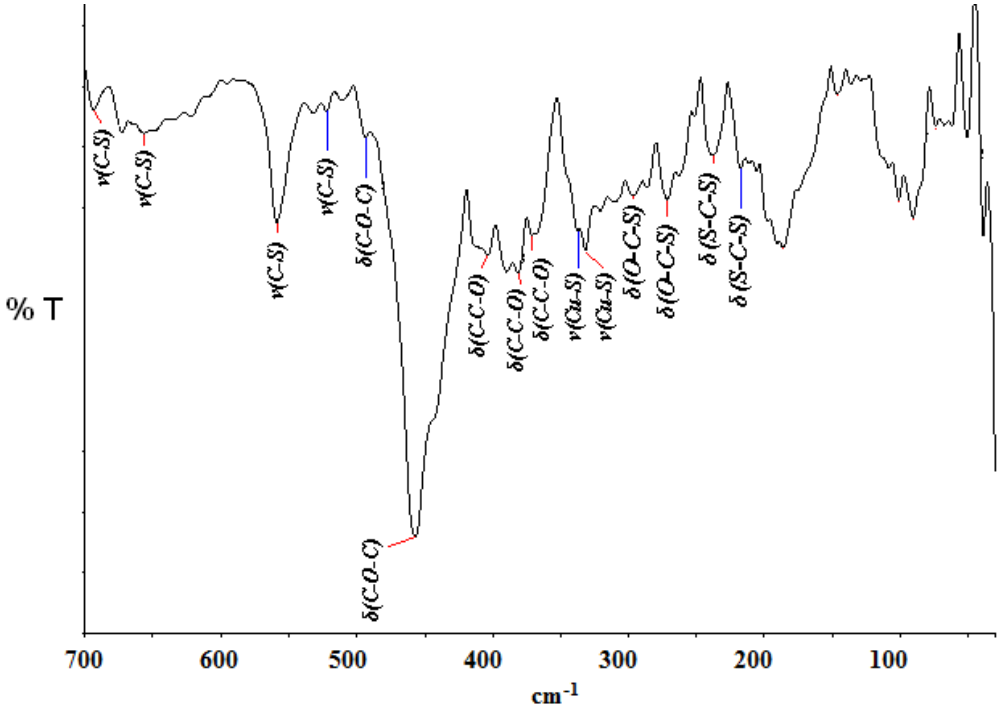
Şekil 3. 81 de verildiği gibi nikel ksantatın cam üzerindeki filminin FIR bölgesindeki analizinde 646-550 cm^{-1} de C-S titreşimleri, 450 cm^{-1} de C-O-C bükülme titreşimleri, 384 cm^{-1} de C-C-O bükülme titreşimleri görülmüştür. 353 cm^{-1} de Ni-S gerilme titreşimleri, 284 cm^{-1} O-C-S bükülme titreşimleri, 234 cm^{-1} de S-C-S bükülme titreşimleri görülmüştür. Bunun daha altındaki titreşimleri incelenmemiştir. Katı toza göre cam üzerindeki nano boyuttaki film ilk başlarda titreşim sinyalleri gözlenemediği için film aynı şartlarda hazırlanan banyolara birkaç kez daldırılarak kalınlaştırılmış, ölçümü alınan filmlerin optik özellikleri incelenirken filmlerin arka tarafı seyreltik HCl asit ile temizlenirken IR ölçümlerinde temizlenmemiştir. Kalınlaştırılarak elde edilen mikron mertebesindeki filmin sinyallerinin 3-28 cm^{-1}

aralığında kaydığı tespit edilmiştir. Katı toz titreşim sinyallerinin geçirgenliği % 42-92 civarlarında gözlenebilirken, filmin titreşim sinyallerinin geçirgenliği % 20-35 civarlarında görülebilmiştir.



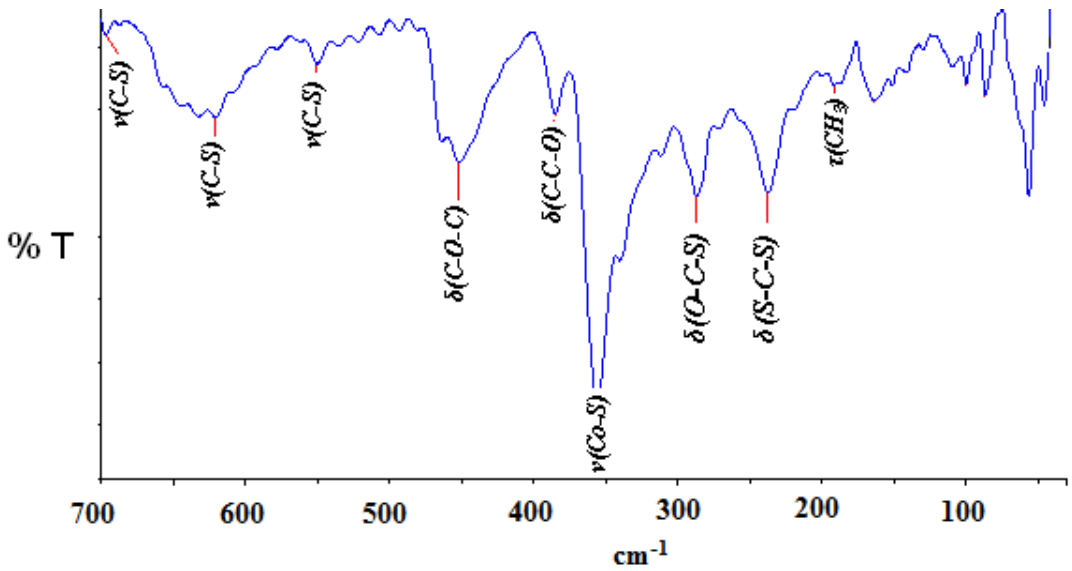
Şekil 3. 82. Bakır ksantat katı tozunun FIR spektrumu

Şekil 3. 82 de görüldüğü gibi bakır ksantatın katı tozunun FIR bölgesindeki analizinde 693-599-558 cm^{-1} de C-S titreşimleri, 458 cm^{-1} de C-O-C bükülme titreşimleri, 384 cm^{-1} de C-C-O bükülme titreşimleri görülmüştür. Ksantatın metalle kompleks yapmış pikleri karşılaştırıldığında Cu-S bağının nikel ksantatın aksine 329 cm^{-1} de daha zayıf ve orta şiddetli görülmüştür. 276 cm^{-1} O-C-S, 238 cm^{-1} lerde ise S-C-S bağlarına ait bükülme titreşimleri görülmektedir. Bunun daha altındaki titreşimler incelenmemiştir.



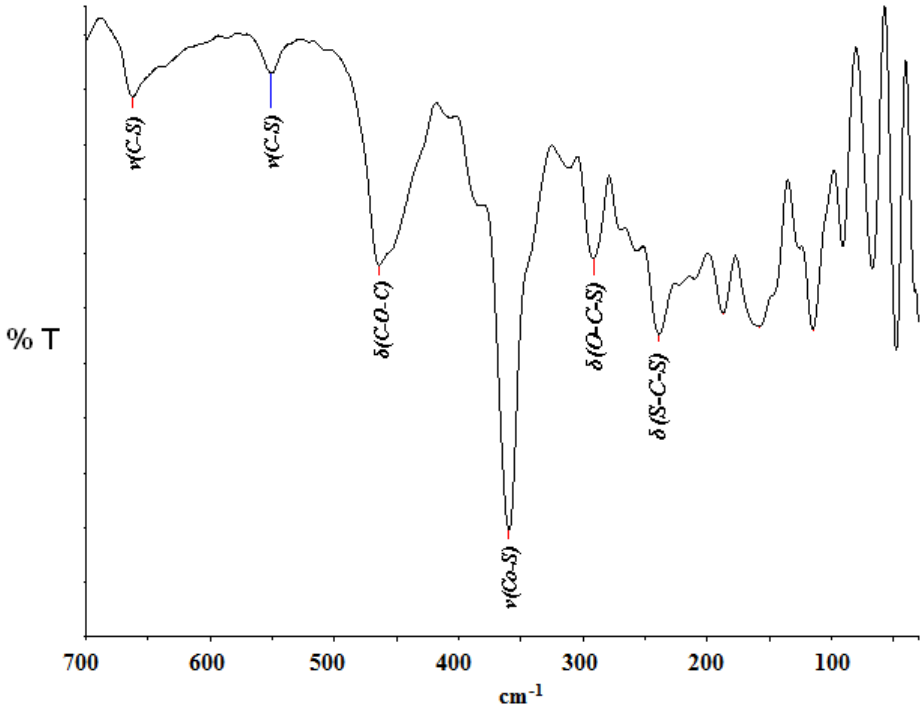
Şekil 3. 83. Cam üzerinde bakır ksantat filminin FIR spektrumu

Şekil 3. 83 de verildiği gibi bakır ksantatın cam üzerindeki filminin FIR bölgesindeki analizinde 693-654-558-521 cm^{-1} de C-S titreşimleri, 493-454 cm^{-1} de C-O-C bükülme titreşimleri, 403-381-370 cm^{-1} de C-C-O bükülme titreşimleri görülmüştür. 337-331 cm^{-1} de Cu-S gerilme titreşimleri, 296-271 cm^{-1} O-C-S bükülme titreşimleri, 237-217 cm^{-1} de S-C-S bükülme titreşimleri görülmüştür. Bunun daha altındaki titreşimleri incelenmemiştir. Katı toza göre cam üzerindeki nano boyuttaki film ilk başlarda titreşim sinyalleri gözlenemediği için daha önce yapıldığı gibi film aynı şartlarda hazırlanan banyolara birkaç kez daldırılarak kalınlaştırılmış, ölçümü alınan filmlerin optik özellikleri incelenirken filmlerin arka tarafı seyreltik HCl asit ile temizlenirken IR ölçümlerinde temizlenmemiştir. Kalınlaştırılarak elde edilen mikron mertebesindeki filmin sinyallerinin 1-8 cm^{-1} aralığında kaydığı tespit edilmiştir. Katı toz titreşim sinyallerinin geçirgenliği % 96-64 civarlarında gözlenebilirken, filmin titreşim sinyallerinin geçirgenliği % 40-85 civarlarında görülebilmiştir. Diğer filmlere göre bakır ksantat filmin sinyallerinde katı tozuna göre zayıflama görülmemiştir.



Şekil 3. 84. Kobalt ksantat katı tozunun FIR spektrumu

Kobalt ksantat katı tozunun FIR bölgesindeki analizinde 696-620-550 cm^{-1} de C-S gerilme titreşimleri, 451 cm^{-1} de C-O-C bükülme titreşimleri, 385 cm^{-1} de C-C-O bükülme titreşimleri, 356 cm^{-1} de de Co-S gerilme titreşimleri gözlenmiştir. 288 cm^{-1} O-C-S bükülme titreşimleri, 238 cm^{-1} de S-C-S bükülme titreşimleri, 199 cm^{-1} lerde ise $-CH_3$ torsiyona ait titreşimler görülmüştür. Bunun daha altındaki titreşimleri incelenmemiştir (şekil 3. 84).



Şekil 3. 85. Cam Üzerinde Kobalt Ksantat Filminin FIR Spektrumu

Kobalt ksantatın cam üzerindeki, filminin FIR bölgesindeki analizinde 662-551 cm^{-1} de C-S titreşimleri görülmüştür. 463 cm^{-1} de C-O-C bükülme titreşimleri, 359 cm^{-1} de Co-S gerilme titreşimleri, 291 cm^{-1} O-C-S bükülme titreşimleri ve 238 cm^{-1} de ise S-C-S bükülme titreşimleri görülmüştür. Bunun daha altındaki titreşimleri incelenmemiştir. Katı toza göre cam üzerindeki nano boyuttaki film ilk başlarda titreşim sinyalleri gözlenemediği için diğer ince filmlerde olduğu gibi Co ksantat ince filmler banyolara birkaç kez daldırılarak kalınlaştırılmış, ölçümü alınan filmlerin optik özellikleri incelenirken filmlerin arka tarafı seyreltik HCl asit ile temizlenirken IR ölçümlerinde temizlenmemiştir. Kalınlaştırılarak elde edilen mikron mertebesindeki filmin sinyallerinin 1-34 cm^{-1} aralığında kaydığı tespit edilmiştir. Katı toz titreşim sinyallerinin geçirgenliği % 96-64 civarlarında gözlenebilirken, filmin titreşim sinyallerinin geçirgenliği % 25-91 aralığında görülebilmiştir. Diğer filmlere göre kobalt ksantat filminin sinyal şiddetinde katı tozuna göre çok daha fazla zayıflama görülmüştür (şekil 3. 85). Ayrıca filmde C-C-O bükülme ve $–CH_3$ torsiyona ait titreşimlerin sinyalleri gözlemlenememiştir [66-71].

3.1.1.1. MIR Analizi

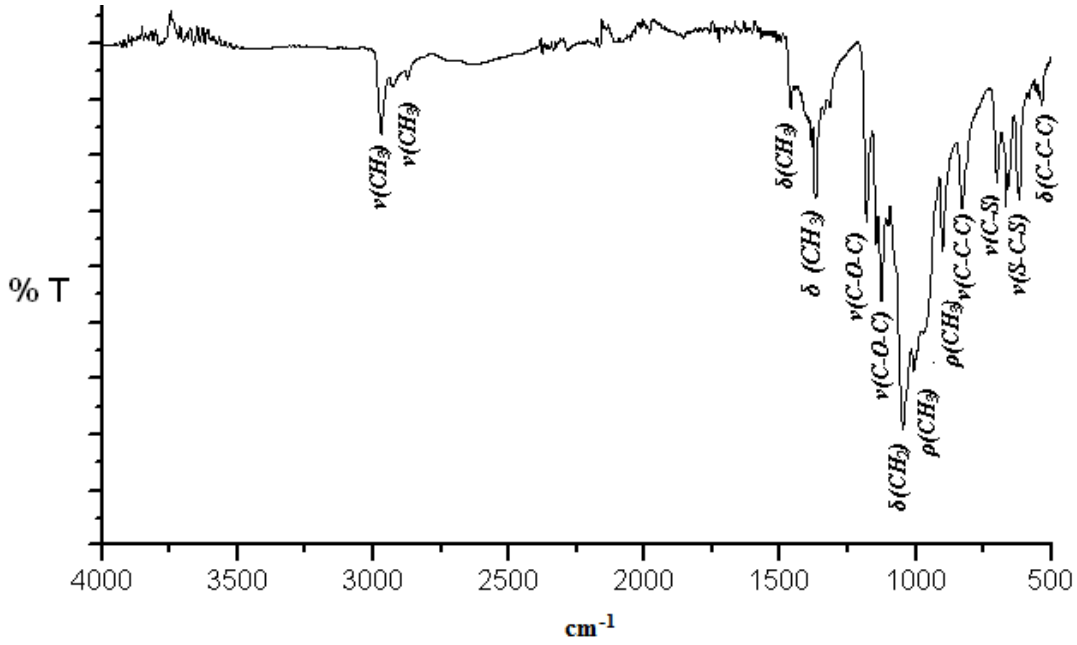
Tablo 3. 5. Filmlerin MIR ve FIR spektrumundaki titreşim frekansları

Grup	*Demir Ksantat*	*Kobalt Ksantat*	*Nikel Ksantat*	*Bakır Ksantat*
$\nu(CH_3)$	2980-2932(o-z)	2977-2930-2849(z)	2977-2930-2849(çz)	2977-2881-2849(o-z-z)
$\delta(CH_3)$	1463-1448 (z)	1439 (o)	1447-1446 (z)	1460-1447 (o-o)
	1383-1372-1346 (z-z-o)	1344 (g)	1375-1350-1331(z-o)	1381-1370-1352(o-o-o)
$\omega(-CH)$	1264 (çg)	1298 (g)	1298 (çg)	1267 (g)
$\delta(C-O-C)$	1187-1145 (z-z)	-	-	1212-1139 (çg-g)
$\delta(C-O)$	1079 (çg)	-	1087 (g)	1079
$\upsilon(C=S)$	1038	1029	-	
$\gamma(CH_2)$	-	1087 (çz)	-	-
$\rho(CH_3)$	998-901-897 (çg-z-g)	1030-900 (çg)	1030-900 (z-çg)	999-896-837 (çg-çg-z)
$\delta(C-C-C)$	793 (g)	752 (o)	752 (g)	794 (g)
$\rho(CH_2)$	-	-	-	(z)
$\nu(C-S)$	690-647-564 (z-z-z)	662 (z)	646-550 (z-o)	693-654-558-521 (z)
$\delta(S-C-S)$	-	-	-	692-672 (z-z)
$\delta(C-C-C)$	-	-	-	558 (z)
$\delta(C-O-C)$	466-443 (z-çg)	551-463 (o-g)	450 (g)	473-458-454 (z-z-çg)
$\delta(C-C-O)$	398-388 (z-z)	-	384 (z)	403-381-370 (z-z-z)
$\nu(M-S)$	330 (g)	359 (o)	353 (çg)	337-331 (z-z)
$\delta(O-C-S)$	302 (çg)	291 (o)	284 (o)	296-271 (z-z)
$\rho(S-C-S)$	258 (z)	238(o)	234 (z)	237-217 (z-z)

C_{2h} simetrisine sahip nikel ksantatın 63 tane normal titreşim modu vardır. Bu titreşimlerin önemli kısmı Tablo 3.5 de verilmiştir. Nikelin ksantatlarla yaptığı kompleks ortorombik yapıdadır ve her hücrede 4 molekül bulunur. Bu kristal yapı C_i simetrilidir ve C_{2h} nokta grubuyla isomorfdur. Infrared spektrumda anti-simetrik titreşimler dipolmomenti fazla değiştirdiğinden güçlü sinyaller oluşturur. Bu diğer ksantatlar için de geçerlidir. Ni, Cu, Fe ve Co ksantatlar eş yapılı oldukları için her birinin ksantat kısımları için bir çok ortak titreşim sinyali beklenir. Her ne kadar bu piklerde kaymalar olsa da Metal kükürt bağları dışında büyük benzerlikler vardır. Toz kristal yapıdaki ksantatların MIR ve FIR spektrumundaki sinyalleri cam üzerindek ince filmlerinin sinyalleriyle karşılaştırıldığında çoğu piklerin şiddetinde büyük oranda zayıflama görülmektedir. Zayıf olan bazı titreşim piklerinin orta IR (MIR) bölgede iyi görülememesi ve metal-kükürt bağlarının daha iyi izlenebilmesi nedeniyle MIR yanında uzak IR (FIR) bölge spektrumlarıda önem kazanmaktadır. Bu yüzden bu çalışmada hem MIR hem de FIR analizleri yapılmıştır. Çalışma yapılırken havadan gelecek safsızlıkları uzaklaştırmak için analizler azot ortamında ve ölçümlerde her zemin çalışmasından önce cihazın camları temizlenerek yapılmıştır. Başka bir filmin analizine geçildiğinde ATR sistemli analizlerde filmler incelenirken ATR kristali örneğe bastırmak gerektiğinden kristalin ucu bir önceki filmden kirlilikler alabilmektedir.

Literatüre göre -CH gerilme titreşimlerinin bantları organik moleküllerde 2900-3100 cm^{-1} bölgesinde görülür. Cam üzerinde bir film halindeyken de 2900-2950 cm^{-1} arasında çok zayıf çift bantlar görülmüştür. $-CH_3$ için –CH bükülme titreşimleri ise 1430-1470-1360-1390 cm^{-1} aralığındadır. CH_3 bağ deformasyon modu infrared bölgede aktiftir; gerilme, bükülme (düzlemiçi ve düzlemdışı) titreşimlerinin hepsini görmek mümkündür. Bu grubun titreşimleri 2780-2930, 1380-1390, 1000-1150 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmaktadır. C-C titreşimleri ise 850-870 cm^{-1} aralığında IR bölgede aktiftir. C-S titreşimleri 560 cm^{-1} dedir. Literatürde ksantat ligandının iskeletini oluşturan C-O-C deformasyonu 441 cm^{-1} civarlarında iken bizim ürettiğimiz katı toz numunede 460 cm^{-1}, O-C-S de 283-306 cm^{-1} de görülmüştür. Metal-sülfür bağlarının titreşimini IR ve FTIR da görmekse daha zordur. Bunun için birçok araştırmacı bantların çok zayıf sinyalli olmasından dolayı düşük titreşim frekans aralıklarında çalışma yapmayı tercih etmişlerdir [66-70]. Dar bir skalada çalışmak sorun olmamakla birlikte geçirgenlik skalası düşürüldüğünde zemin

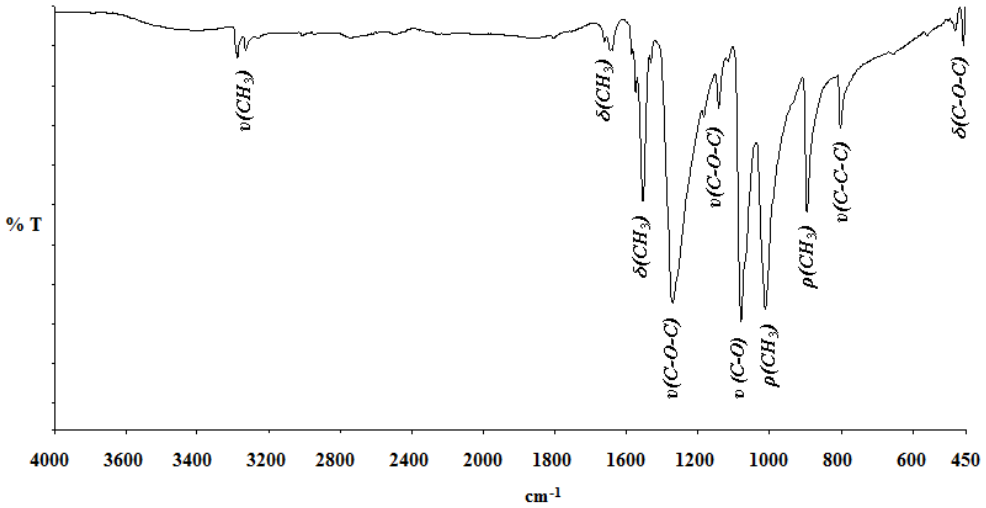
sinyalleriyle kimyasalların sinyalleri ayırt edilemez duruma düştüğünden sakıncalı bir oluşmaktadır. Literatüre göre metal-sülfür bağları 340-383 cm^{-1} aralığında görülmektedir. Bu çalışmada da bu aralıkta görülmekte ve literatürde yapılan çalışmalara ek olarak katkılama ve birlikte katkılamalarda IR de ölçülmeye çalışılmıştır. Fe, Co, Ni ve Cu metallerinin sülfür bağlarının titreşimi sırayla 335-340-351-360 cm^{-1} de görülmüştür. Görüldüğü gibi periyodik cetvelin ilk peryodunda yer alan metallerin sülfürleriyle yaptıkları bağların titreşim frekansları peryot boyunca soldan sağa doğru gidildikçe artmaktadır..Her ne kadar literatürde bu frekansların birden fazla değişkene bağlı olduğu için bağ sırasına bağlı olmadığı ifade edilse de; periyodik cetvelde soldan sağa doğru ilerlerken bağ enerjisi arttığı için titreşim frekanslarının da arttığı ve doğru orantılı olduğu ortaya çıkmaktadır [71].



Şekil 3. 86. İzopropil Ksantat katı tozunun MIR spektrumu

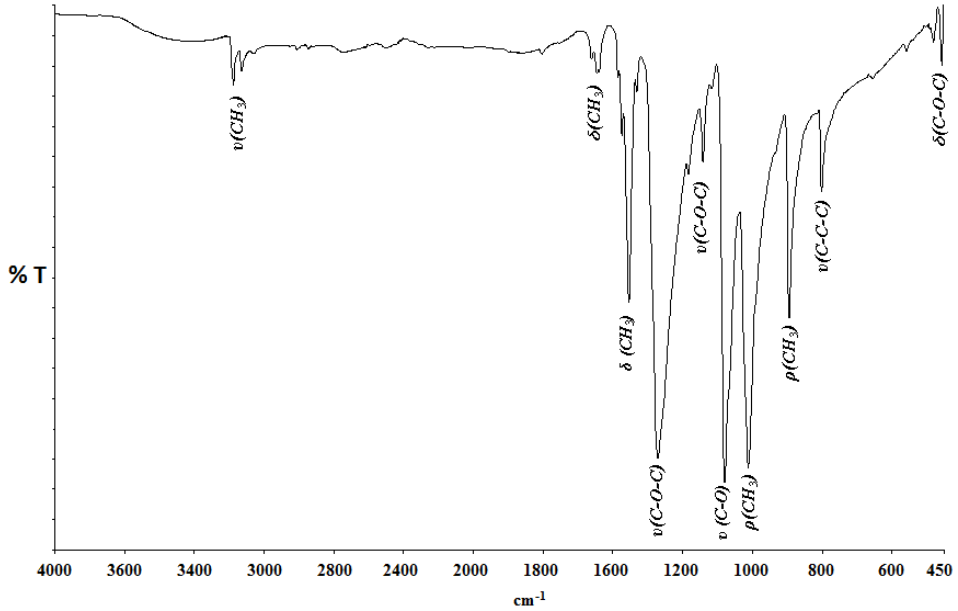
Şekil 3. 86 da verildiği gibi 3775 cm^{-1} de yapıya katılan su molekülüne ait –OH bandı görülmüştür. 2970-2924-2849 cm^{-1} de $–CH_3$ alifatik grubunun simetrik ve asimetrik gerilme titreşimleri, 1442-1370 cm^{-1} de $–CH_3$ simetrik bükülme titreşimleri tepit edildi. 1181-1144-1126 cm^{-1} de C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri, 1047 cm^{-1} de $–CH_2$ simetrik bükülme titreşimleri, 1007 cm^{-1} de $–CH_3$ salınma titreşimleri görüldü. 900 cm^{-1} de $–CH_3$ asimetrik salınma titreşimleri, 829 cm^{-1} de C-C-C simetrik gerilme titreşimleri, 701 cm^{-1} C-S simetrik gerilme titreşimi, 667-618 cm^{-1}

de S-C-S simetrik gerilme titreşimleri görülmüştür. 534 cm^{-1} de C-C-C simetrik bükülme titreşimleri görülmüştür.



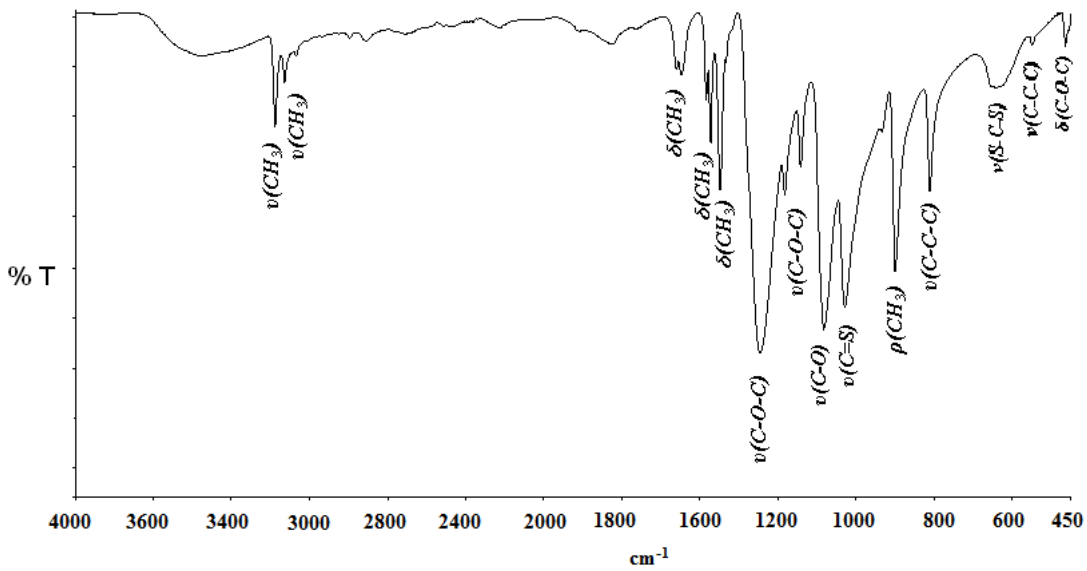
Şekil 3. 87. Nikel Ksantat katı tozunun MIR spektrumu

Şekil 3. 87 de görüldüğü gibi ~3500 cm^{-1} de yapıya katılan su molekülüne ait çok zayıf bir –OH bandı görülmüştür. 2976-2920 cm^{-1} de $–CH_3$ alifatik grubunun asimetrik gerilme titreşimleri, 1445-1354 cm^{-1} de $–CH_3$ bükülme titreşimleri görüldü. 1271-1142 cm^{-1} de C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri, 1079 cm^{-1} de –C-O simetrik gerilme titreşimleri, 1011 cm^{-1} de $–CH_3$ rockingsalınma titreşimleri tepit edildi. 895 cm^{-1} de $–CH_3$ asimetrik salınma titreşimleri, 801 cm^{-1} de C-C-C simetrik gerilme titreşimleri, 457 cm^{-1} de C-O-C simetrik bükülme titreşimleri tespit edilmiştir.



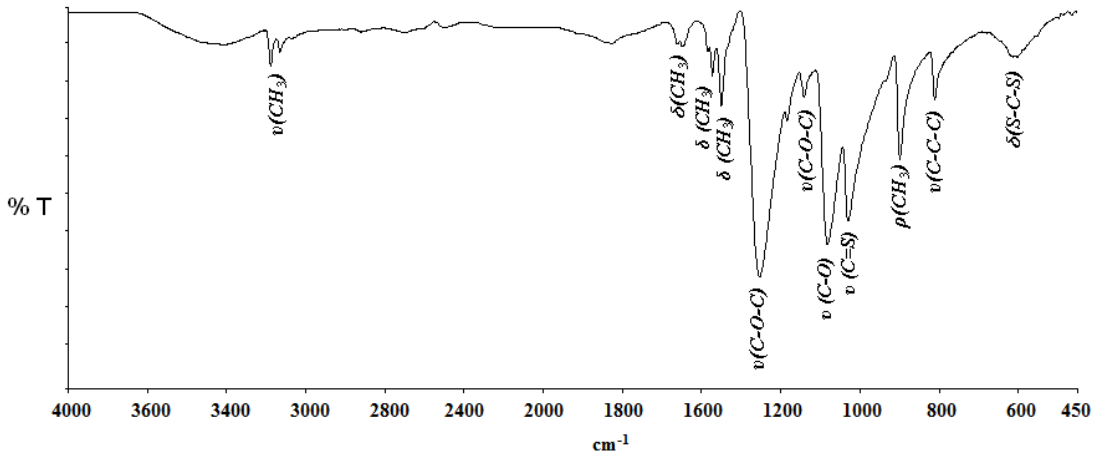
Şekil 3. 88. Cam Üzerinde Nikel Ksantat Filminin MIR Spektrumu

Cam üzerinde elde edilen nikel ksantat filmlerinin fonksiyonel gruplarını görmek yine çok zor olduğundan filmler banyoya birkaç defa daldırılarak kalınlaştırılmıştır. 3529 cm^{-1} de yapıya katılan su moleküllerine ait çok zayıf –OH bantları görülmüştür. 2976-2924 cm^{-1} de $–CH_3$ alifatik grubunun asimetrik gerilme titreşimleri, 1445-1374-1354 cm^{-1} de $–CH_3$ simetrik bükülme titreşimleri, 1271-1184-1142 cm^{-1} de C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri, 1079 cm^{-1} de –C-O simetrik gerilme titreşimleri görüldü. 1011 cm^{-1} de $–CH_3$ salınma titreşimleri, 895 cm^{-1} de $–CH_3$ asimetrik salınma titreşimleri, 801 cm^{-1} de C-C-C simetrik gerilme titreşimleri, 457 cm^{-1} de C-O-C simetrik bükülme titreşimleri görülmüştür. MIR bölgesinde nikel ksantat filminin titreşim sinyallerinin katı tozunun titreşim sinyallerine göre çok daha fazla zayıfladığı görülmüştür. Bu % T eğrilerinden açıkça anlaşılmaktadır (şekil 3. 88).



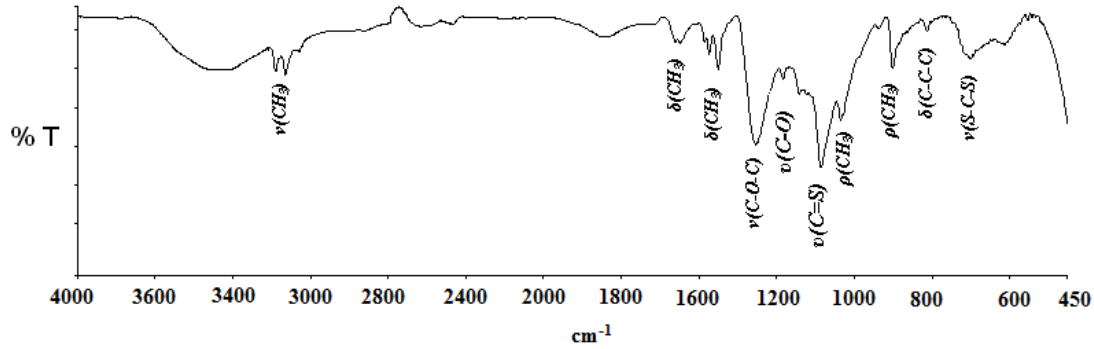
Şekil 3. 89. Kobalt Ksantat katı tozunun MIR spektrumu

Şekil 3. 89 da görüldüğü gibi, 3355 cm^{-1} de yapıya katılan su molekülüne ait –OH bandı görülmüştür. 2977-2929 cm^{-1} de $–CH_3$ alifatik grubunun asimetrik gerilme titreşimleri, 1460-1447-1384-1373-1348 cm^{-1} de $–CH_3$ simetrik bükülme titreşimleri, 1246-1183-1142 cm^{-1} de C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri, 1084 cm^{-1} de –C-O simetrik gerilme titreşimleri görülmüştür. 1028 cm^{-1} de –C=S gerilme titreşimleri, 900 cm^{-1} de $–CH_3$ asimetrik salınma titreşimleri, 812 cm^{-1} de C-C-C simetrik gerilme titreşimleri, 638 cm^{-1} de S-C-S simetrik gerilme titreşimleri görülmüştür. 549 cm^{-1} de C-C-C simetrik bükülme titreşimleri, 464 cm^{-1} de C-O-C simetrik bükülme titreşimleri görülmüştür.



Şekil 3. 90. Cam Üzerinde Kobalt Ksantat Filminin MIR Spektrumu

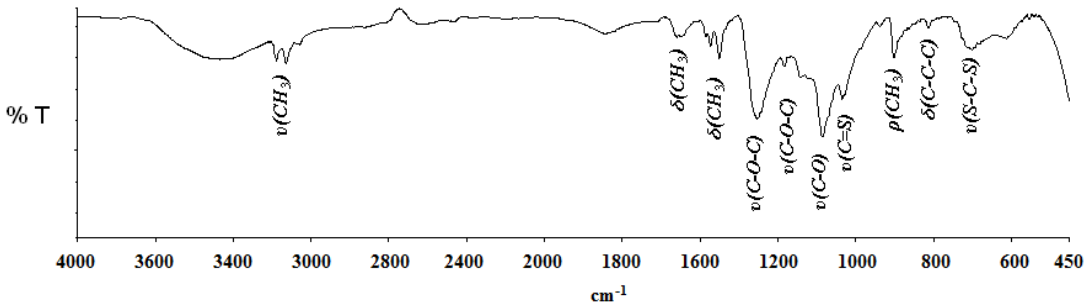
Cam üzerinde elde edilen kobalt ince filmlerinin fonksiyonel gruplarını görmek çok zor olduğundan filmler banyoya birkaç defa daldırılarak kalınlaştırılmıştır. Şekil 3. 90 da görüldüğü gibi, 3200-3600 cm^{-1} de yapıya katılan su moleküllerine ait –OH bantları görülmüştür. Alifatik grupların simetrik titreşimleri 2976-2972 cm^{-1} de, asimmetrik $–CH_3$ titreşimleri 1448-1373-1349 cm^{-1} de, 1253-1182-1141 cm^{-1} de C-O-C simetrik titreşimleri, 1081 cm^{-1} de –C-O gerilme titreşimi, 1029 cm^{-1} de –C=S gerilme titreşimleri görüldü. 899 cm^{-1} de $–CH_3$ asimetrik salınma titreşimleri, 811 cm^{-1} de C-C-C simetrik gerilme titreşimleri, 602 cm^{-1} de S-C-S simetrik gerilme titreşimleri görülmüştür. Nikel ksantat filminde olduğu gibi kobalt ksantatın cam üzerindeki filminin titreşim sinyalleri katı tozunun titreşim sinyallerine göre çok fazla zayıfladığı görülmüştür.



Şekil 3. 91. Demir Ksantat katı tozunun MIR spektrumu

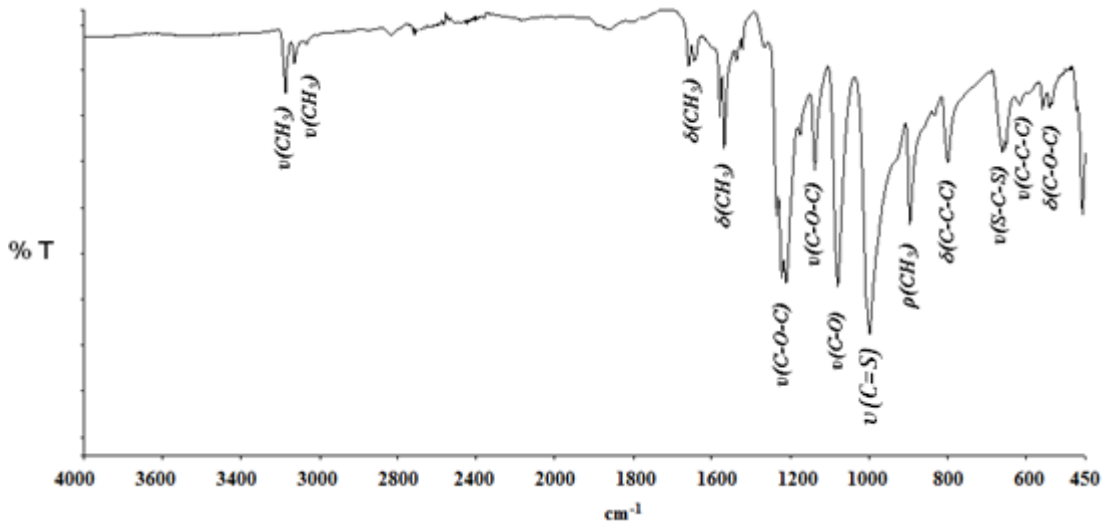
3788-3331 cm^{-1} de yapıya katılan su molekülüne ait –OH bandı görülmüştür. 2984-2928-2885 cm^{-1} de $–CH_3$ alifatik grubunun asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri,

1462-1439-1372-1348 cm^{-1} de $–CH_3$ simetrik bükülme titreşimleri, 1253-1184 cm^{-1} de C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri, 1085 cm^{-1} de –C-O simetrik gerilme titreşimleri tespit edilmiştir. 1038 cm^{-1} de –C=S salınma titreşimleri, 902 cm^{-1} de $–CH_3$ asimetrik salınma titreşimleri, 802 cm^{-1} de C-C-C simetrik gerilme titreşimleri, 704 cm^{-1} de S-C-S simetrik gerilme titreşimleri görüldü. 463 cm^{-1} de C-O-C simetrik bükülme titreşimleri görülmüştür (şekil 3. 91).



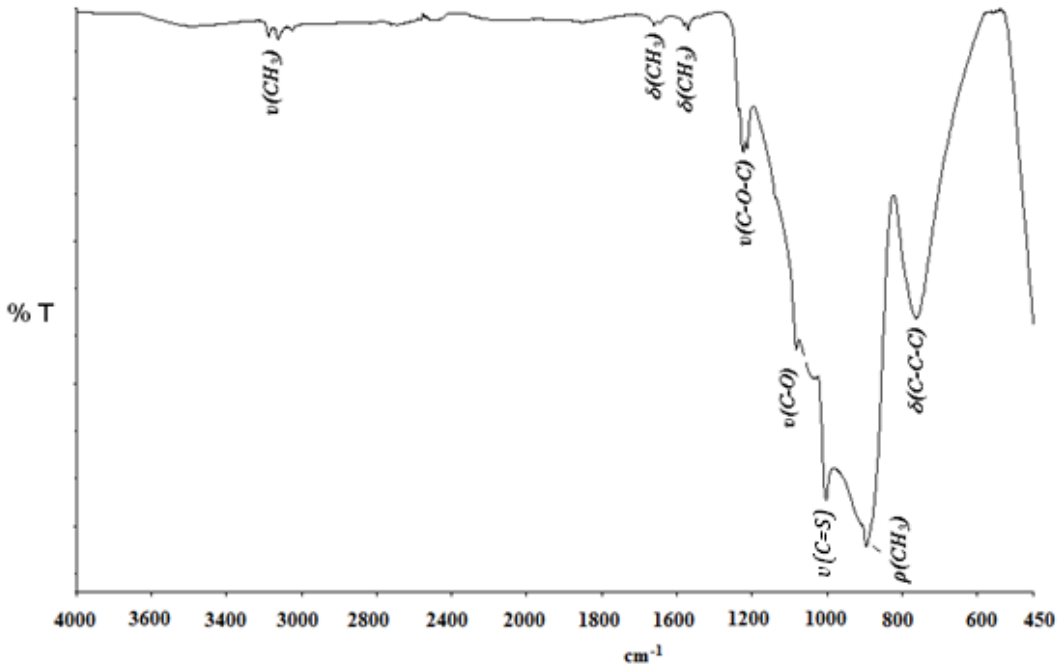
Şekil 3. 92. Cam Üzerinde Demir Ksantat Filminin MIR Spektrumu

Cam üzerinde elde edilen demir ksantat filmlerinin fonksiyonel gruplarını görmek çok zor olduğundan filmler banyoya birkaç defa daldırılarak kalınlaştırılmıştır. 3205 cm^{-1} de yapıya katılan su moleküllerine ait –OH bantları görülmüştür. 2984-2920-2885 cm^{-1} de $–CH_3$ alifatik grubunun asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri, 1460-1370-1348 cm^{-1} de $–CH_3$ simetrik bükülme titreşimleri, 1253 cm^{-1} civarlarında C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri, 1085 cm^{-1} de –C-O simetrik gerilme titreşimleri tespit edilmiştir. 1024 cm^{-1} de -C=S gerilme titreşimi, 902 cm^{-1} de $–CH_3$ salınma titreşimleri 793 cm^{-1} de C-C-C simetrik gerilme titreşimleri, 700 cm^{-1} de S-C-S simetrik gerilme titreşimleri görülmüştür (şekil 3. 92).



Şekil 3. 93. Bakır Ksantat Katı Tozunun MIR Spektrumu

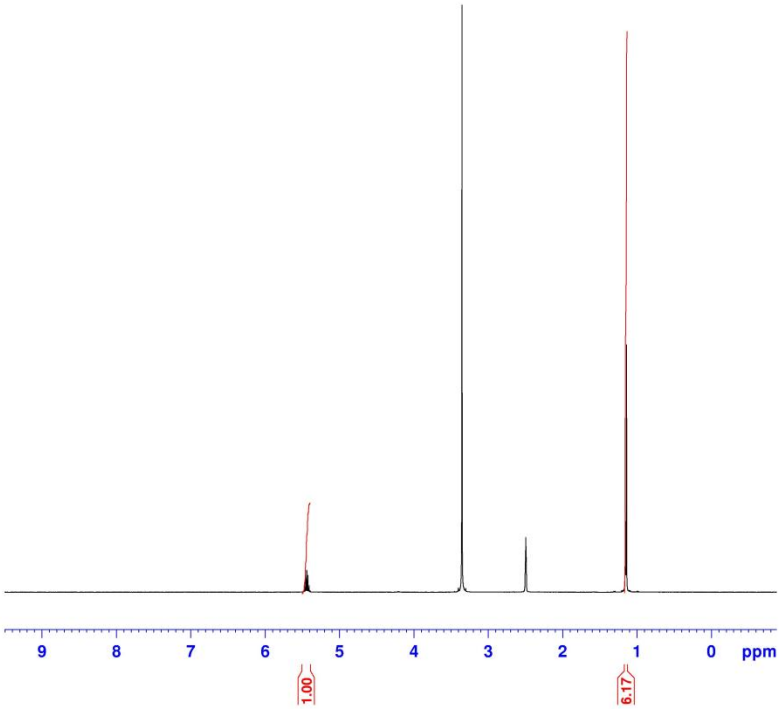
2976-2931 cm^{-1} de $–CH_3$ alifatik grubunun asimetrik gerilme titreşimleri, 1459-1447-1380-1369 cm^{-1} de $–CH_3$ simetrik bükülme titreşimleri, 1236-1223-1212-1177-1139 cm^{-1} de C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri, 1081 cm^{-1} de –C-O simetrik gerilme titreşimleri tespit edilmiştir. 1030 cm^{-1} de –C=S çift bağlarının titreşimleri, 897 cm^{-1} de $–CH_3$ simetrik salınma titreşimleri, 800 cm^{-1} de C-C-C simetrik gerilme titreşimleri, 661-653 cm^{-1} de S-C-S simetrik gerilme titreşimleri görüldü. 617 cm^{-1} de C-C-C bükülme titreşimleri, 555-542 cm^{-1} de C-O-C bükülme titreşimleri görülmüştür (şekil 3. 93).



Şekil 3. 94. Cam Üzerinde Bakır Ksantat Filminin MIR Spektrumu

Cam üzerinde elde edilen bakır ksantat filmlerinin fonksiyonel gruplarını görmek çok zor olduğundan filmler banyoya birkaç defa daldırılarak kalınlaştırılmıştır. 2980-2920-2885 cm^{-1} de $–CH_3$ alifatik grubunun asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri, 1460-1447-1370 cm^{-1} de $–CH_3$ bükülme titreşimleri, 1224 cm^{-1} de C-O-C asimetrik gerilme titreşimleri, 1082 cm^{-1} de –C-O simetrik gerilme titreşimleri tespit edilmiştir. 1028 cm^{-1} de C=S çift bağı, 896 cm^{-1} de $–CH_3$ salınma titreşimleri 763 cm^{-1} de C-C-C simetrik gerilme titreşimleri görülmüştür (şekil 3. 94). Katı toz da çok zayıfda olsa su molekülüne ait –OH grubu görülürken, cam üzerindeki filmde hidroksil grubu tespit edilememiştir.

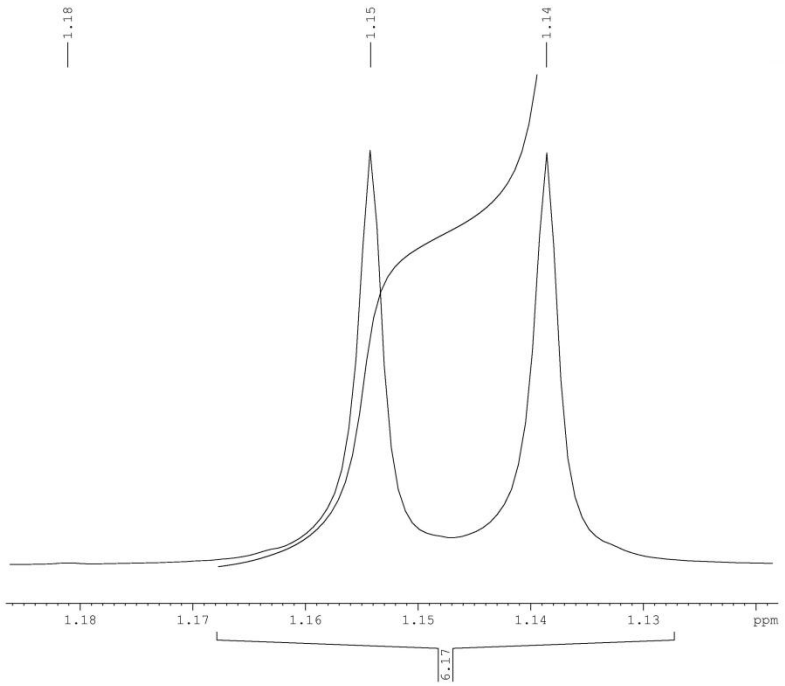
3.1.1. NMR Analizi



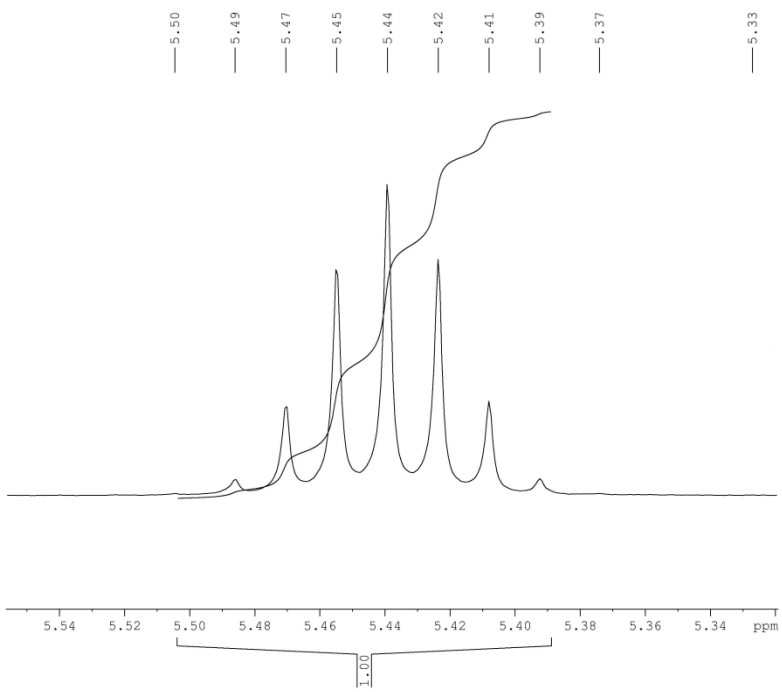
Şekil 3. 95. Potasyum İzopropil Ksantat H-NMR Spektrumu 1-10 ppm

Katı tozların H-NMR analizinde, tozların döteryumlu kloroformda ve dimetil sülfoksitte çözülerek yapılmıştır (Her numune için cihazın tarama sayısı onaltı). Filmler de ise, filmler taban malzemeyle birlikte klorforma daldırılarak analizleri yapılmıştır. Önce potasyum izopropil ksantatın analizi yapılmıştır. Grafikler üç ayrı sıkalada incelenmiştir. Analizler genel olarak 1-10 ppm arasında alanırken 5 ve 1 ppm civarlarında da ayrıntılı olarak yarılmalar tespit edilmiştir. Analizde 2,5 ppm de eser düzeydeki çözücüye ait protonların piki, 3,4 ppm de dimetil sülfoksitin su piki görülürken, beklendiği gibi izopropilin $–CH_3$ grubunun komşuda bulunan –CH

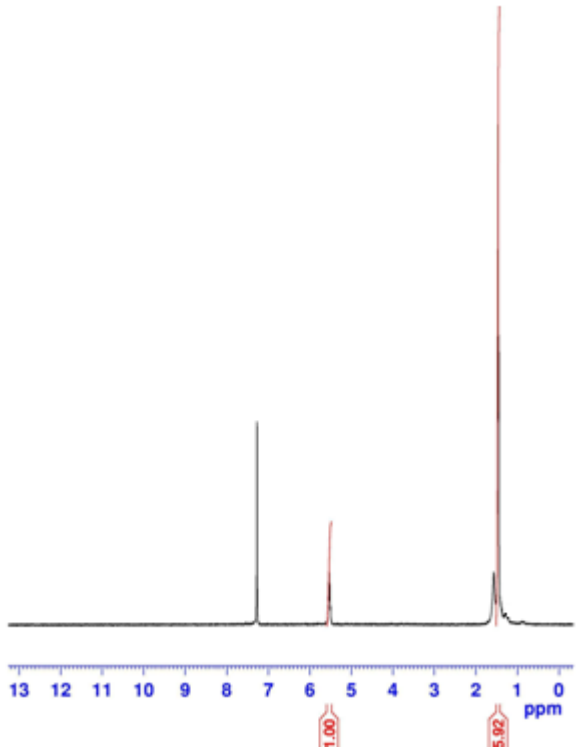
grubundaki 1 proton yüzünden ikiye yarılma görülmüştür. Bu pik elektron perdelemesi fazla olduğu için yüksek alanda ve yüksek perdelemeden dolayı 1,13-1,17 ppm arasında gözlenmiştir. Proton sayısı 6 olduğu için integrasyon sayısı 6,17 çıktı. –CH grubunun NMR piki ise komşularında bulunan protonlar nedeniyle 5,39-5,50 ppm arasında 7 ye yarılmıştır. Proton sayısı da 1 olduğu için integrasyon sayısı 1,00 çıktı. Komşu atomlarından birininde oksijen olmasından dolayı da elektron perdelemesi az olduğu için düşük alanda ve düşük perdelemeden dolayı 5-6 ppm civarlarında tespit edilmiştir (Şekil 3. 95-97).



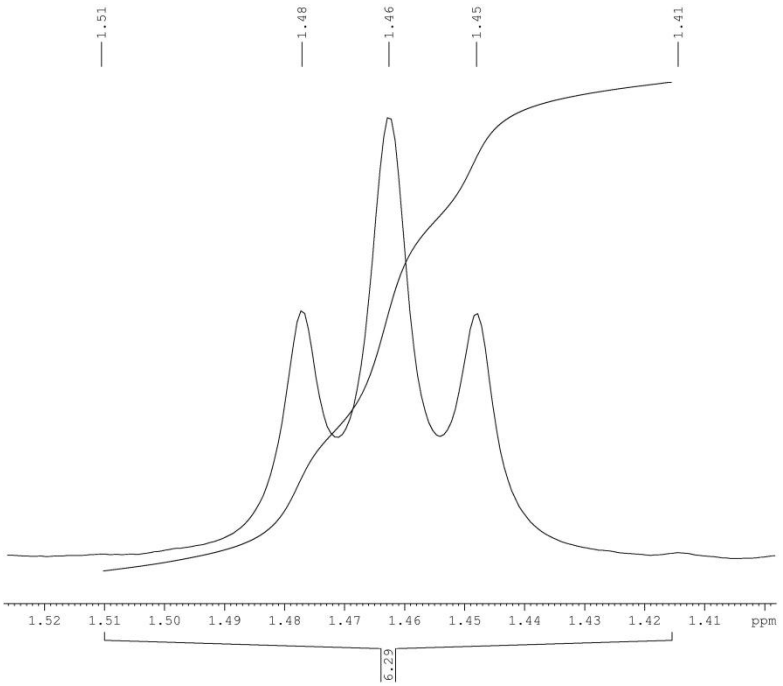
Şekil 3. 96. Potasyum İzopropil Ksantat H-NMR Spektrumu 1 ppm



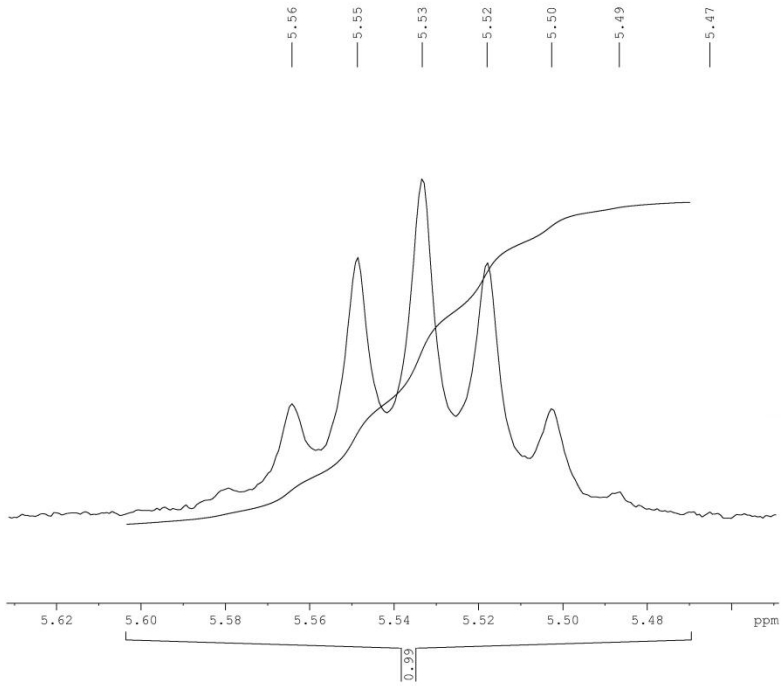
Şekil 3. 97. Potasyum İzopropil Ksantat H-NMR Spektrumu 5 ppm



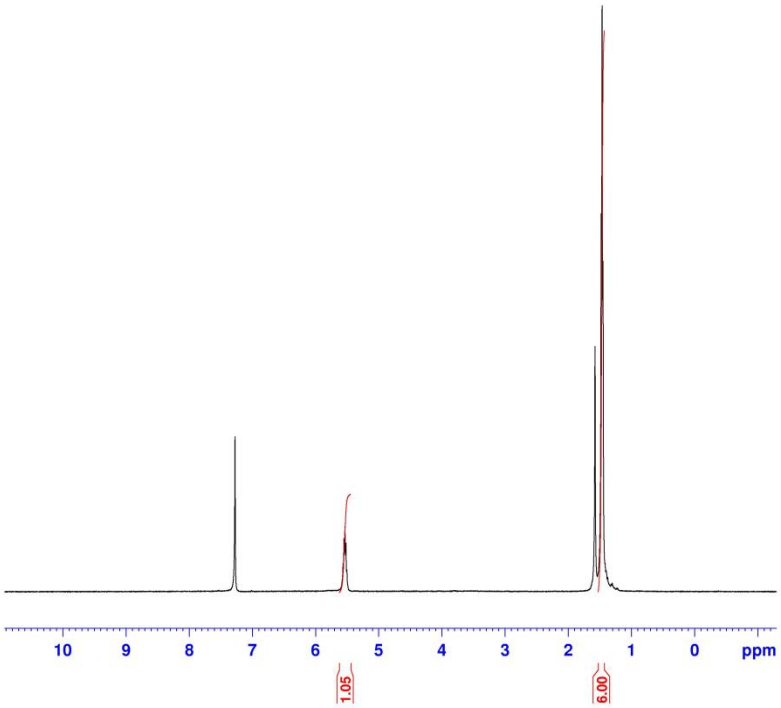
Şekil 3. 98. Kobalt Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 0-13 ppm



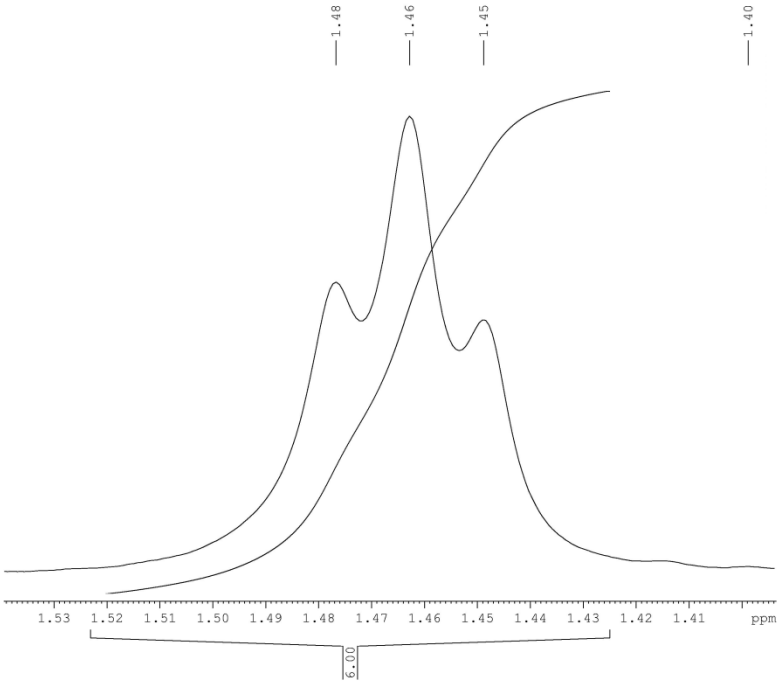
Şekil 3. 99. Kobalt Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 1 ppm



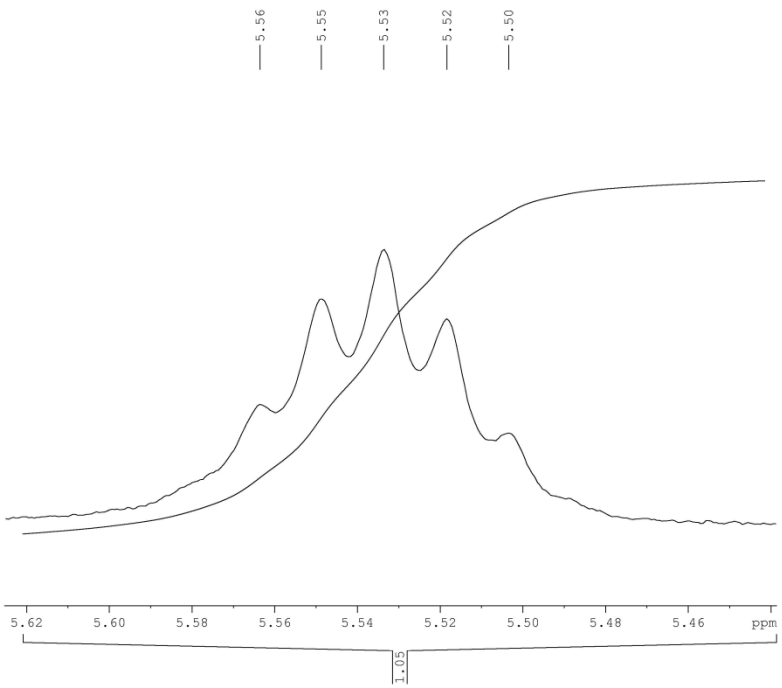
Şekil 3. 100. Kobalt Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 5 ppm



Şekil 3. 101. Kobalt Ksantat Film H-NMR Spektrumu 0-10 ppm



Şekil 3. 102. Kobalt Ksantat Film H-NMR Spektrumu 1 ppm



Şekil 3. 103. Kobalt Ksantat Film H-NMR Spektrumu 5 ppm

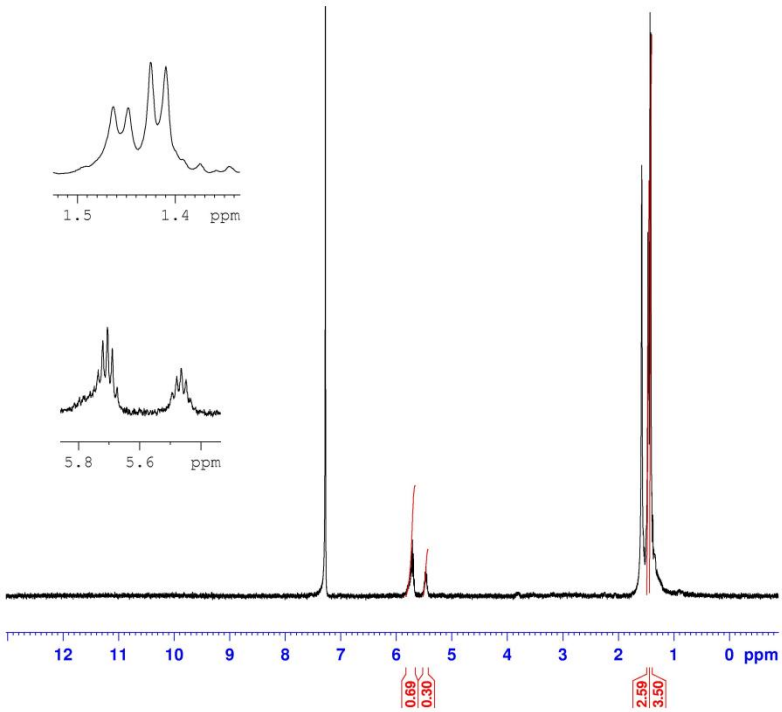
Kobalt ksantattın katı tozuda filmi de döteryumlu kloroformda çözülerek analizi yapılmıştır (Her numune için cihazın tarama sayısı onaltıydı). Grafikler üç ayrı sıkalada incelenmiştir. Analizler genel olarak 1-10 ppm arasında (Şekil 3. 98 ve 3. 101) alınırken 5 (Şekil 3. 100 ve 3. 103) ve 1 ppm (Şekil 3. 99 ve 3. 102) civarlarında da ayrıntılı olarak yarılmalar tespit edilmiştir. Analizde 7,2 ppm de eser düzeydeki çözücüye ait protonların piki, 1,5 ppm de kloroforma ait su piki görülürken, izopropilin $–CH_3$ grubunun komşuda bulunan –CH grubundaki 1 proton yüzünden ikiye yarılması beklenirken, iki dublet-dublet piklerinin birleşimi ve yük yoğunluğu yüzünden 1-2 ppm arasındaki pik triplet pik gibi görülmüştür. Triplet pikin bir diğer nedeni de;

- izopropil molekülündeki bükülmeden dolayı metil grubunun dublet-dublet rezonansa girmesi,

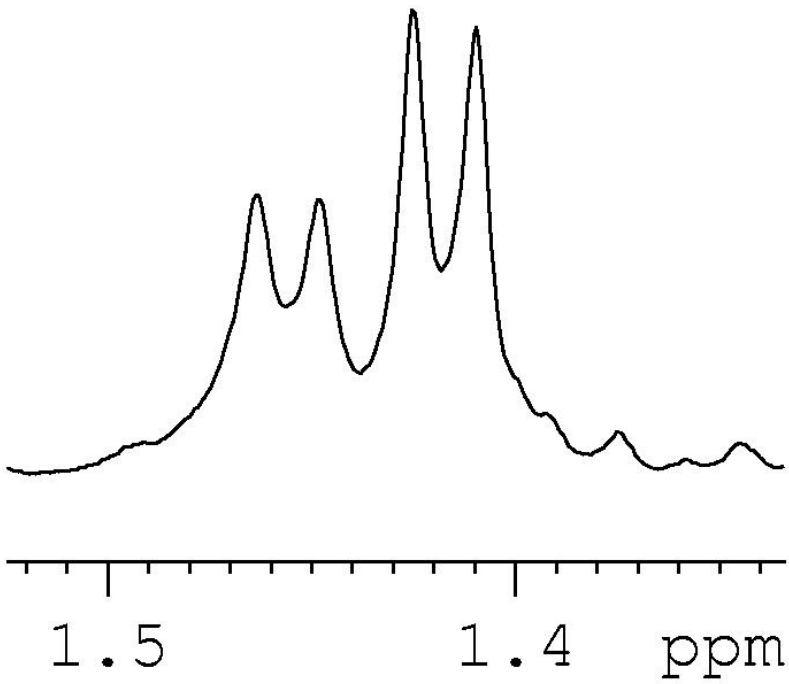
- izopropil grubunun farklı şekilde cobalta bağlnamasıyla dublet-dublet rezonansa girmesi,

- Ya da kobaltın manyetik özelliklerinden dolayı dublet-dublet görülecek pikin ortadaki iki pikinin birleşmesinden kaynaklanabilir. Bunun bir nedeni de moleküldekü bükülmeler de olabilir. Bu pik elektron perdelemesi fazla olduğu için yüksek alanda ve yüksek perdelemeden dolayı 1,42-1,51 ppm arasında gözlenmiştir.

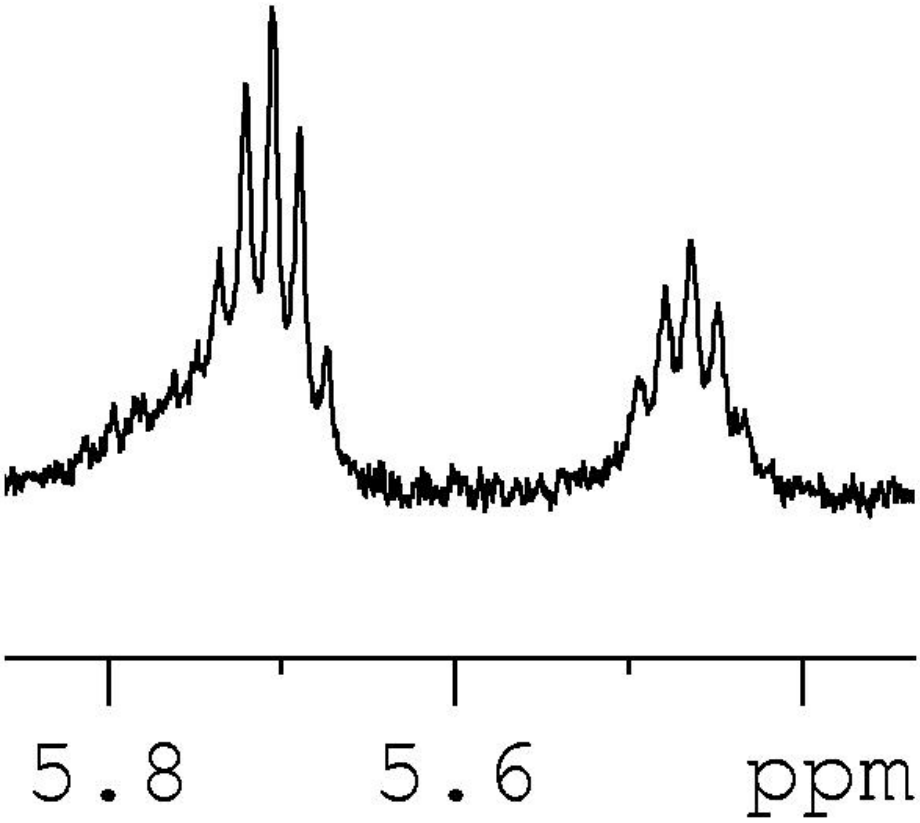
Proton sayısı 6 olduğu için integrasyon sayısı 6,29 çıkmıştır. Filmde ise 1,43-1,52 ppm arasında, integrasyon sayısı ise 6,00 çıkmıştır. Katı tozda –CH grubunun NMR piki ise komşularında bulunan protonlar nedeniyle 5,48-5,60 ppm arasında 7 ye yarılması gerekirken iki pik diğerlerinin altında kalarak 5 e yarılmıştır. Proton sayısı da 1 olduğu için integrasyon sayısı 0,99 çıkmıştır. Komşu atomlarından birininde oksijen olmasından dolayı da elektron perdelemesi az olduğu için düşük alanda ve düşük perdelemeden dolayı 5-6 ppm civarlarında tespit edilmiştir. Filmde ise 5,58-5,40 ppm de, integrasyon sayısı ise 1,05 çıkmış ve yedi yerine iki pikin diğer pikler tarafından kapatılması yüzünden beşe yarıldığı görülmüştür.



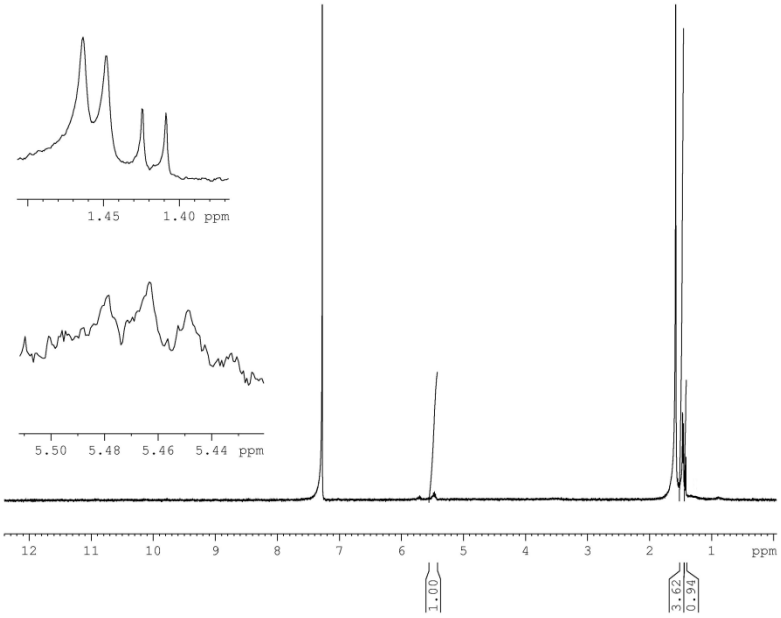
Şekil 3. 104. Bakır Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 0-13 ppm



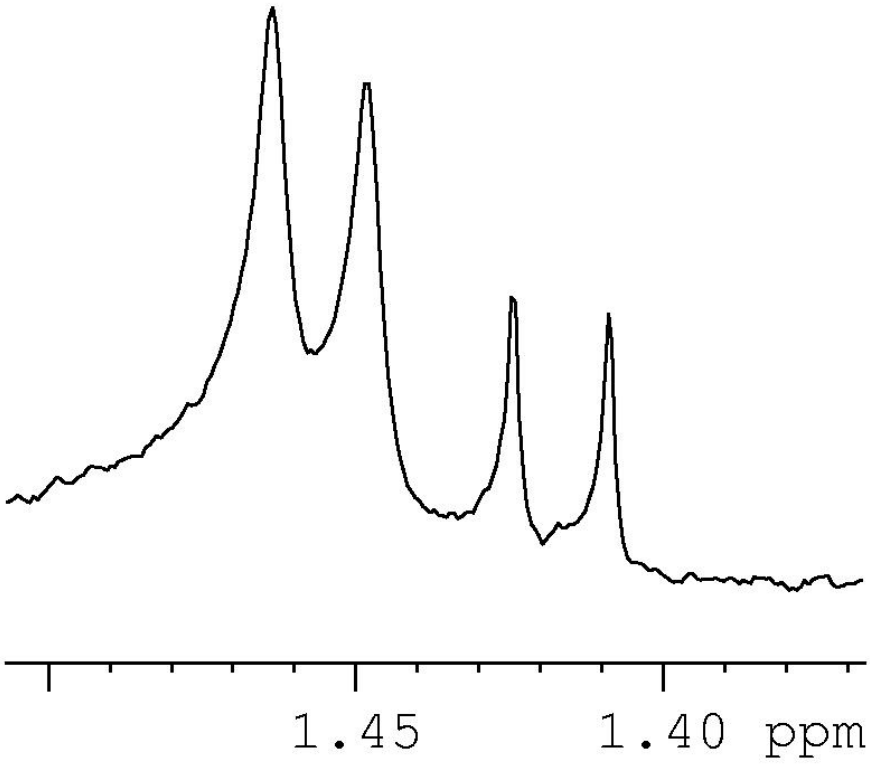
Şekil 3. 105. Bakır Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 1 ppm



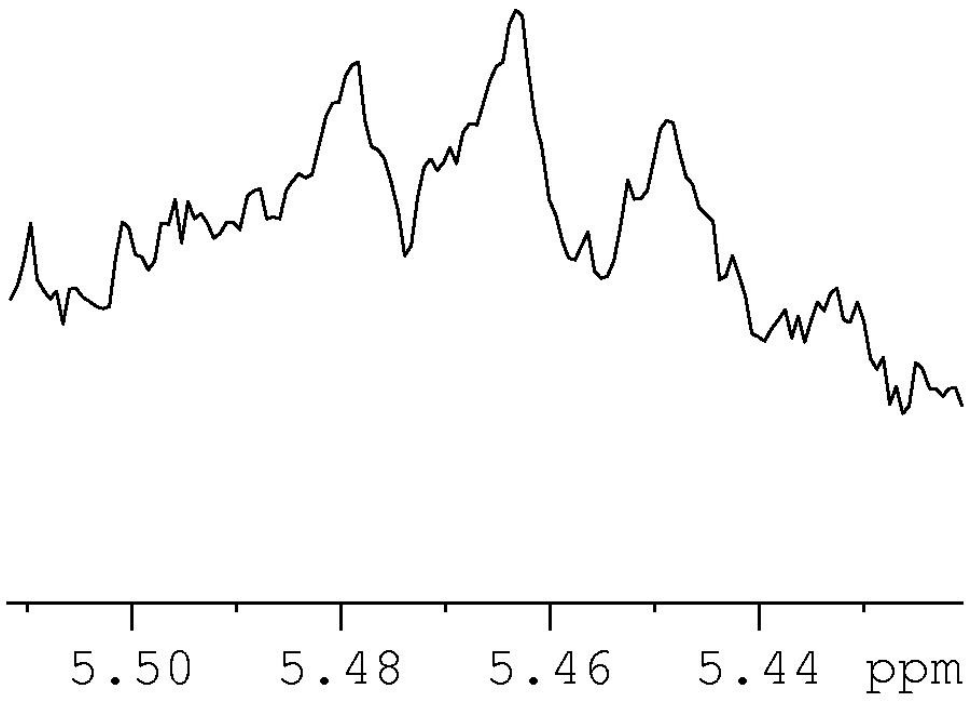
Şekil 3. 106. Bakır Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 5 ppm



Şekil 3. 107. Bakır Ksantat Film H-NMR Spektrumu 1-10 ppm



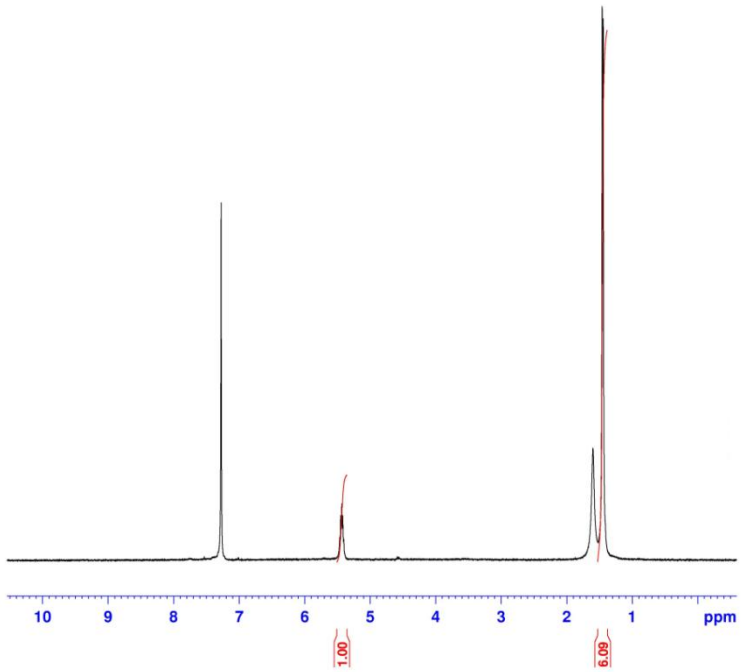
Şekil 3. 108. Bakır Ksantat Film H-NMR Spektrumu 1 ppm



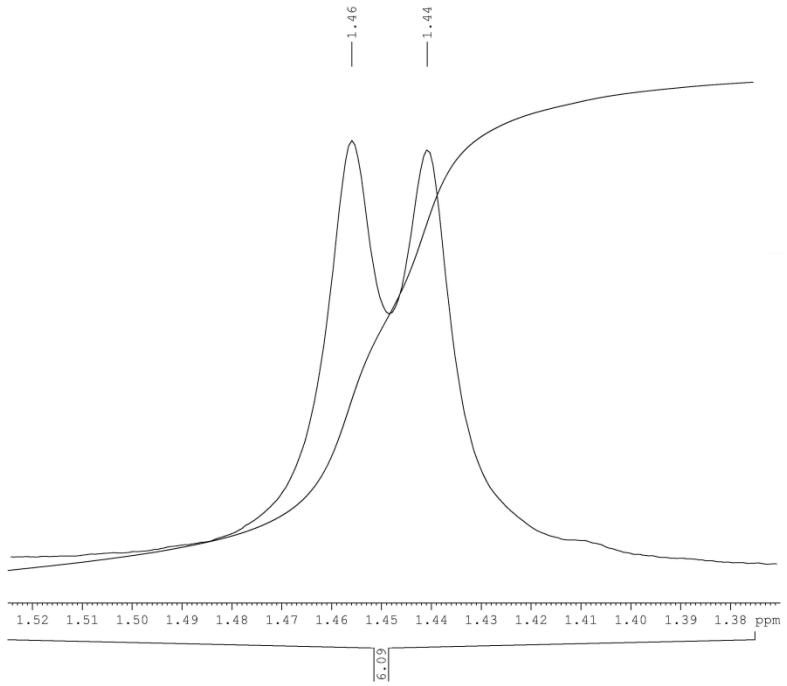
Şekil 3. 109. Bakır Ksantat Film H-NMR Spektrumu 5 ppm

Bakır ksantattın katı tozuda filmi de döteryumlu kloroformda çözülerek analizi yapılmıştır (Her numune için cihazın tarama sayısı onaltıydı). Grafikler üç ayrı sıkalada incelenmiştir. Analizler genel olarak 1-13 ppm (Şekil 2. 104) ve 1-10 (Şekil 2. 107) ppm arasında alınırken 5 ppm (Şekil 2. 106 ve 3. 109) ve 1 ppm (Şekil 2. 105 ve 3. 108) civarlarında da ayrıntılı olarak yarılmalar tespit edilmiştir. Analizde 7,2 ppm de eser düzeydeki çözücüye ait protonların piki, 1,5 ppm de kloroforma ait su piki görülürken, izopropilin $–CH_3$ grubunun komşuda bulunan –CH grubundaki 1 proton yüzünden ikiye yarılması beklenirken dublet-dublet iki yarılma gözlenmiştir. İntegrasyon sayısıda 2,59 ve 3,50 çıkmıştır. Bunlardan 1,5-1,4 ppm arasında bakır ksantatın dublet-dublet piki görülmüştür. Filmde ise 1,40-1,50 ppm arasında dublet-dublet pikleri gözlenirken, integrasyon sayısı ise 3,62 ve 0,94 çıkmıştır. Katı tozda –CH grubunun NMR piki ise komşularında bulunan protonlar nedeniyle 5,8-5,7 ppm arasında iki kez 5 e yarılmıştır. Proton sayısı da 1 olduğu için integrasyon sayısı 0,30 ve 0,69 çıkmıştır. Komşu atomlarından birininde oksijen olmasından dolayı da elektron perdelemesi az olduğu için düşük alanda ve düşük perdelemeden dolayı 5,8 ve 5,7 ppm civarlarında tespit edilmiştir. Filminde ise bu yarılmalar düşük derişimden dolayı ayrıntılı olarak gözlenememiş ve integrasyon sayısı 1,00 çıkmıştır.

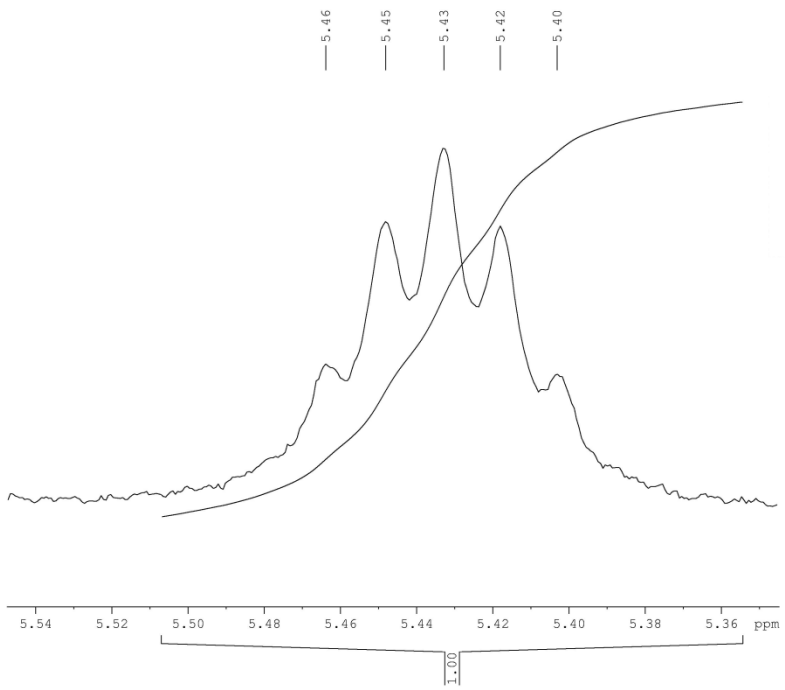
Fakat bakır ksantatta ayrı ayrı bakır I ve II ksantatın oluşmasından dolayı yapıda artık ksantatın kaldığını ve yapıda diksantojen oluşumu olduğu gözlenmiştir.



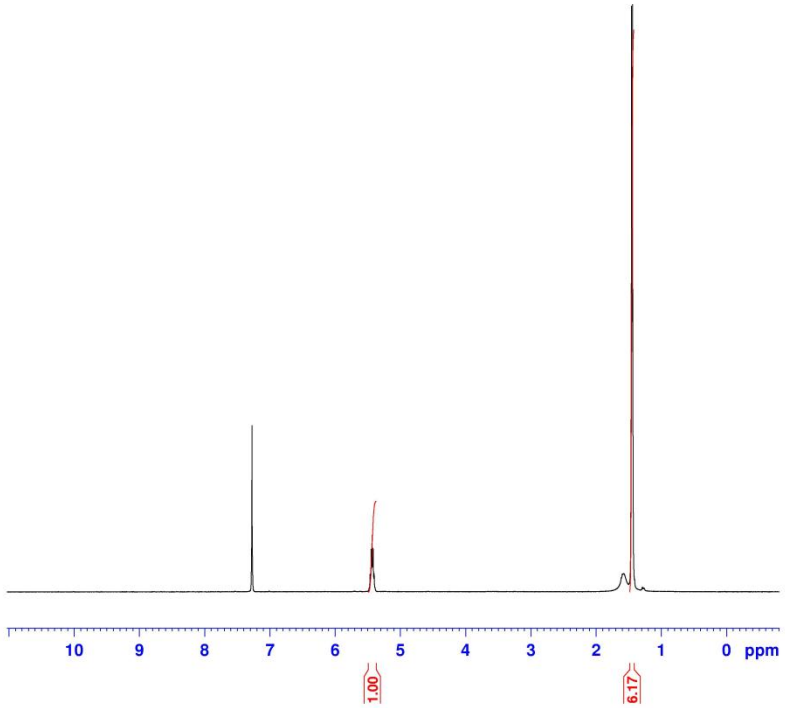
Şekil 3. 110. Nikel Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 1-10 ppm



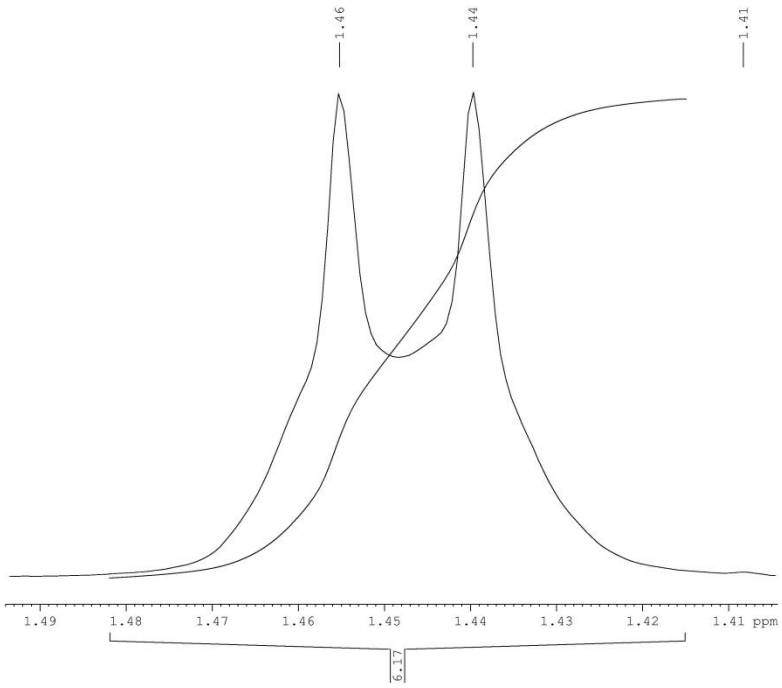
Şekil 3. 111. Nikel Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 1-10 ppm



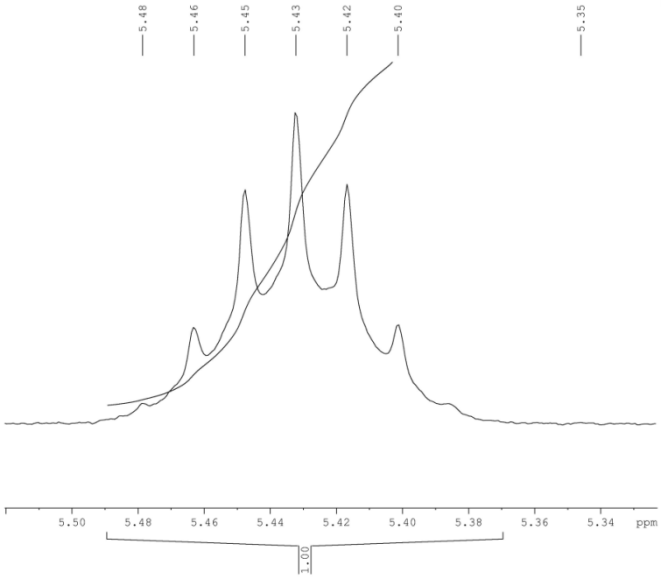
Şekil 3. 112. Nikel Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 5 ppm



Şekil 3. 113. Nikel Ksantat Film H-NMR Spektrumu 1-10 ppm



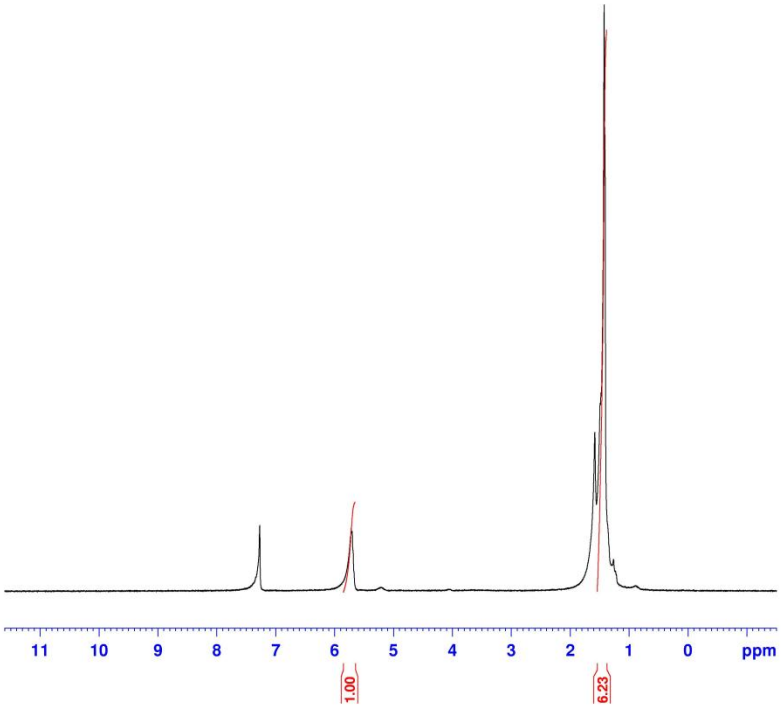
Şekil 3. 114. Nikel Ksantat Film H-NMR Spektrumu 1 ppm



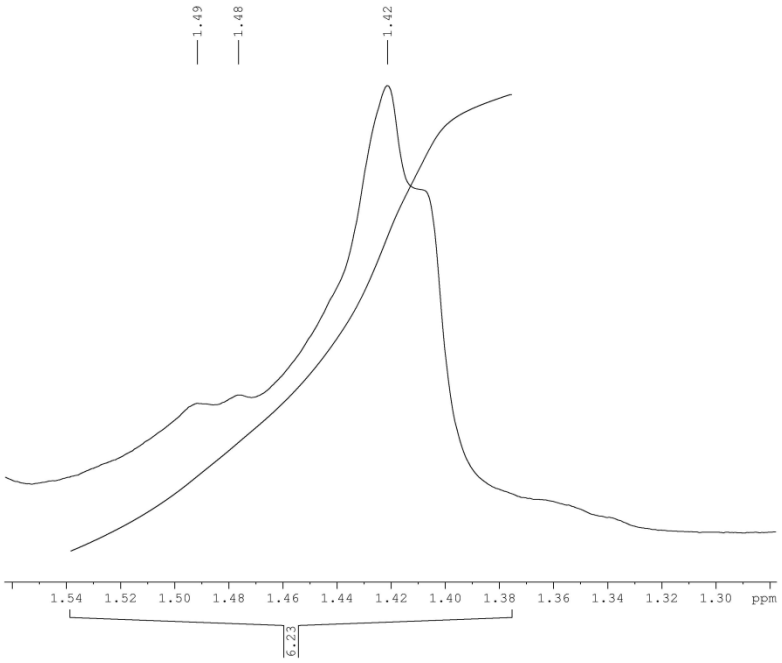
Şekil 3. 115. Nikel Ksantat Film H-NMR Spektrumu 5 ppm

Nikel ksantatların hem katı tozları hem de filmleri H-NMR analizi döteryumlu kloroformda çözülerek yapılmıştır (Her numune için cihazın tarama sayısı onaltıydı). Filmler de ise, filmler taban malzemeyle birlikte klorforma daldırılarak analizleri yapılmıştır. Grafikler üç ayrı sıkalada incelenmiştir. Analizler genel olarak 1-10 ppm (Şekil 3. 110 ve Şekil 3. 113) arasında alınırken 5 ppm (şekil 112 ve şekil 115) ve 1 ppm (Şekil 3. 111 ve Şekil 3. 114) civarlarında da ayrıntılı olarak yarılmalar tespit

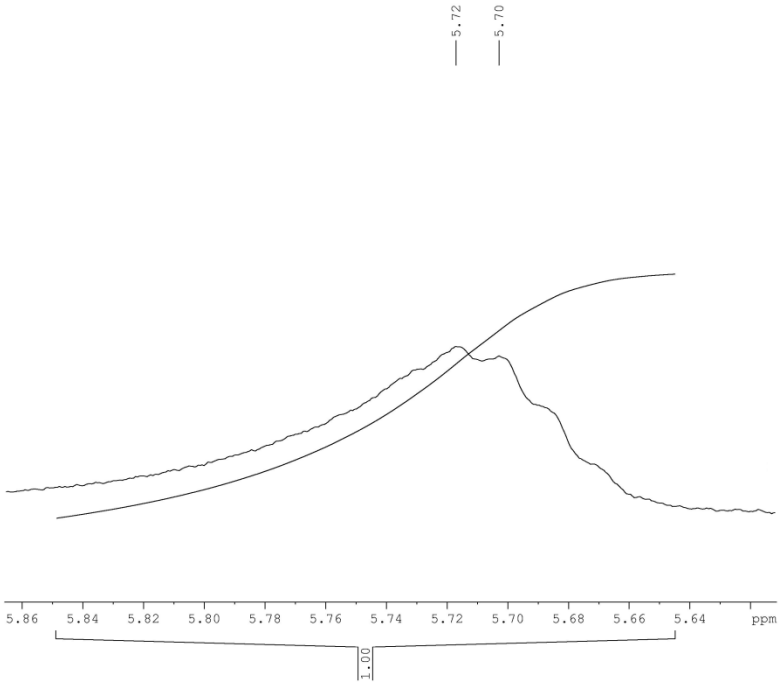
edilmiştir. Analizde 7,2 ppm de eser düzeydeki çözücüye ait protonların piki, 1,5 ppm de kloroforma ait su piki görülürken, beklendiği gibi izopropilin $–CH_3$ grubunun komşuda bulunan –CH grubundaki 1 proton yüzünden ikiye yarılma görülmüştür. Bu pik elektron perdelemesi fazla olduğu için yüksek alanda ve yüksek perdelemeden dolayı 1,42-1,47 ppm arasında gözlenmiştir. Proton sayısı 6 olduğu için integrasyon sayısı 6,09 çıkmıştır. Filmde ise 1,47-1,43 ppm arasında dublet piki gözlenirken, integrasyon sayısı ise 6,17 çıktı. –CH grubunun NMR piki ise komşularında bulunan protonlar nedeniyle 5,38-5,40 ppm arasında 5 e yarılmıştır. 7 ye yarılması gerekirken iki pik diğre piklerin altındaydı. Proton sayısı da 1 olduğu için integrasyon sayısı 1,00 çıkmıştır. Komşu atomlarından birininde oksijen olmasından dolayı da elektron perdelemesi az olduğu için düşük alanda ve düşük perdelemeden dolayı 5-6 ppm civarlarında tespit edilmiştir. Filmde ise 5,38-5,48 ppm de gözlendi ve integrasyon sayısı ise 1,00 çıkmıştır.



Şekil 3. 116. Demir Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 0-11 ppm



Şekil 3. 117. Demir Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 1 ppm

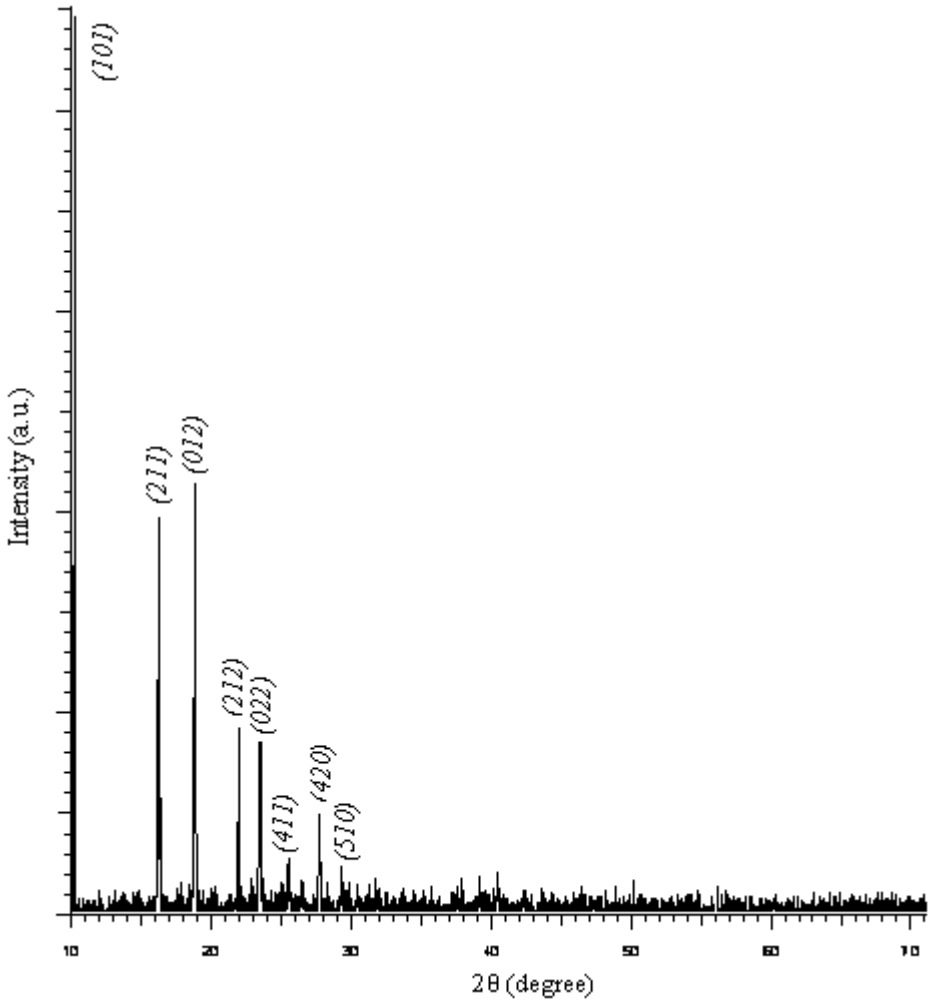


Şekil 3. 118. Demir Ksantat Katı Toz H-NMR Spektrumu 5 ppm

Demir ksantatın sadece katı tozunun H-NMR analizi yapılabilimştir. 0-11 ppm (Şekil 3. 116) arası genel skalada pikler beklenen yerlerde çıkmasına rağmen, özellikle 1-2 ppm (Şekil 3. 117) ve 5-6 ppm (Şekil 3. 118) arasında beklenen yarılmalar demirin yüksek manyetik özelliğinden dolayı tam olarak gözlenememiştir. Demir ksantat filmi ise dimetil sülfoksit, kloroform ve bunların su ile karışımlarıyla çözülmeye

çalışılmasına rağmen, filmler H-NMR için uygun çözücülerde çözünmediği için analizleri yapılamamıştır. Literatüre göre Cu(I) bazı ksantatların diamanyetik özellik gösterirken, nikel ve kobalt ksantatın paramanyetik özellik gösterdiği görülmüştür. Demirin ise ferromanyetik özellik göstereceği bilinmektedir. Bakır ksantatta piklerin çakışması yüzünden dublet-dublet pikleri yerine sadece bir tane dublet pik görülmüştür. Nikel ksantatta da aynı durum söz konusu iken, kobalt ksantatta iki dublet-dublet piklerinin birleşimi ve yük yoğunluğu yüzünden 1-2 ppm arasındaki pik triplet pik gibi görülmüştür. Demir ksantat ise ferromanyetik özelliği yüzünden piklerdeki yarımalar açık ve net bir şekilde görülememiştir [71-76].

3.1.5 XRD Analizi



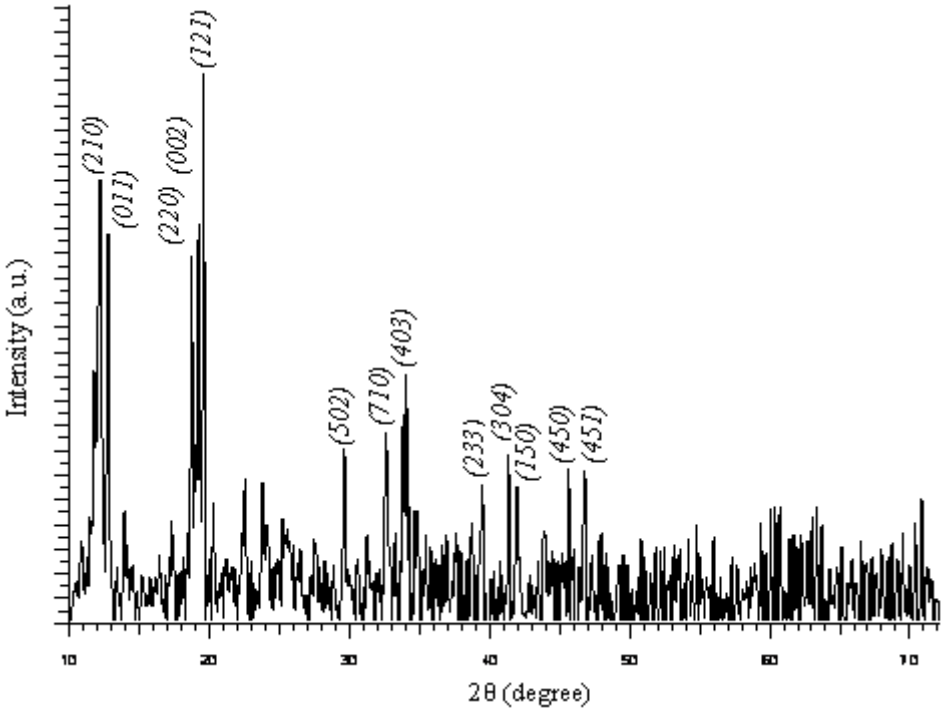
Şekil 3. 119. Nikel Ksantat Film – XRD Spektrumu

Şekil 3. 119 da ve tablo 3. 6 da nikel ksantat filmlerinin XRD pikleri ve indisleri görülmektedir. Genel olarak filmlerin analiz sonuçlarında filmler amorf çıkmıştır.

Yapılan analizde nikel ksantat filminin ortorombik yapıda olduğu anlaşılmıştır. Yapısal sonuçlar için elde veriler literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür [76, 67, 17].

Tablo 3. 6. Nikel İzopropil Ksantat XRD verileri

Nikel İzopropil Ksantat XRD verileri						
	Deneysel		Kuramsal			
Pik No	2θ(°)	d (CuKα) (Å)	2θ(°)	d (Å)	I/I_0 (%)	(hkl)
1	10.121	8.7332	10.123	8.7311	100.0	101
2	16.149	5.4841	16.147	5.4846	44.1	211
3	18.735	4.7325	18.753	4.7280	47.8	012
4			18.801	4.7161		301
5	21.869	4.0609	21.872	4.0603	21.2	212
6	23.392	3.7998	23.397	3.7990	19.6	022
7	25.358	3.5095	25.329	3.5135	6.0	411
8	27.680	3.2201	27.678	3.2204	10.8	420
9	29.267	3.0490	29.285	3.0472	5.2	510



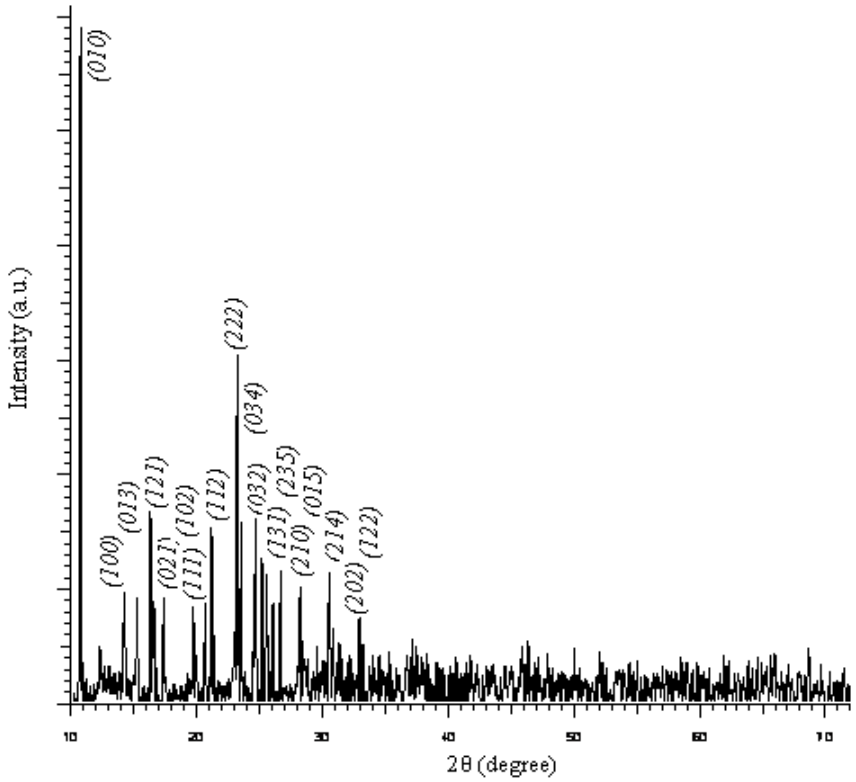
Şekil 3. 120. Kobalt Ksantat Film – XRD Spektrumu

Şekil 3. 120 de ve tablo 3. 7 de kobalt ksantat filmlerinin XRD pikleri ve indisleri görülmektedir. Analiz sonucunda yapı ortorombik çıkmıştır. Hücre parametreleri ise

a=19,9012; b=10,8340; c=9,2528 olup, sadece bir pik ortorombik yapıyla indislenememiştir [67, 77].

Tablo 3. 7. Kobalt İzopropil Ksantat XRD verileri

Kobalt İzopropil Ksantat XRD verileri						
	Deneysel		Kuramsal			
Pik No	2θ(°)	d (CuKα) (Å)	2θ(°)	d (Å)	I/I_0 (%)	(hkl)
1	12.068	7.3281	12.067	7.3287	79.7	210
2	12.625	7.0059	12.570	7.0361	71.2	011
3	18.634	4.7580	18.635	4.7578	65.7	220
4	19.138	4.6338	19.169	4.6264	71.7	002
5	19.472	4.5550	19.489	4.5510	100.0	121
6	23.688	3.7531			63.1	
7	29.547	3.0208	29.583	3.0173	31.5	502
8	32.540	2.7494	32.534	2.7499	33.9	710
9	34.192	2.6203	34.177	2.6214	45.3	403
10			34.249	2.6161		332
11			34.251	2.6159		612
12	39.429	2.2835	39.441	2.2828	24.5	233
13	41.316	2.1835	41.301	2.1842	30.0	304
14	41.886	2.1551	41.904	2.1542	25.4	150
15	45.623	1.9868	45.628	1.9866	28.3	450
16	46.754	1.9414	46.729	1.9424	27.1	451

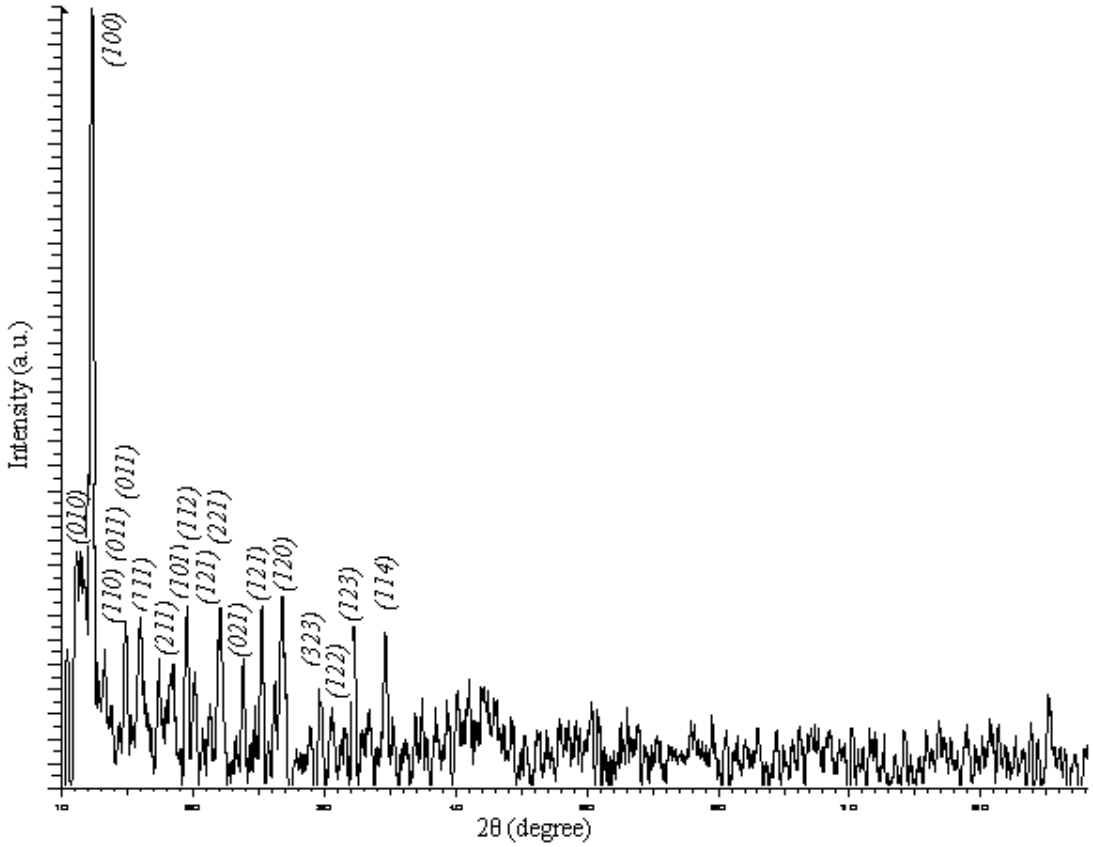


Şekil 3. 121. Demir Ksantat Film – XRD Spektrumu

Şekil 3. 121 ve tablo 3. 8 de demir ksantat filmlerinin XRD pikleri ve indisleri verilmiştir. Analiz sonucunda yapı triklinik çıkmıştır. Hücre parametreleri ise a= 7,7846 b= 14,4453 c= 21,0373 olup, sadece bazı pikler indislenememiştir [67-17].

Tablo 3. 8. Demir İzopropil Ksantat XRD verileri

Demir İzopropil Ksantat XRD verileri						
	Deneysel		**Kuramsal**			
Pik No	2θ(°)	d (CuKα) (Å)	2θ(°)	d (Å)	I/I_0 (%)	(hkl)
1	10.664	8.2894	10.694	8.2662	100.0	010
2	14.151	6.2535	14.175	6.2430	15.3	100
3	15.170	5.8356	15.157	5.8409	15.5	013
4			15.238	5.8098		101
5			16.226	5.4583		023
6	16.243	5.4524	16.248	5.4510	28.1	121
7			16.274	5.4423		101
8			16.305	5.4321		011
9	17.283	5.1268	17.305	5.1204	15.4	021
10	19.623	4.5203	19.679	4.5075	14.0	111
11	20.595	4.3092	20.612	4.3057	14.8	102
12			21.029	4.2212		120
13	21.071	4.2129	21.040	4.2191	25.9	112
14			23.112	3.8452		223
15	23.149	3.8391	23.179	3.8342	51.4	222
16	23.465	3.7881	23.466	3.7880	26.6	034
17	24.612	3.6142	24.612	3.6142	27.2	032
18	25.126	3.5414	25.100	3.5450	21.4	131
19	25.487	3.4921	25.500	3.4903	18.9	235
20	26.001	3.4241			14.7	
21	26.611	3.3471	26.600	3.3485	19.5	210
22	28.132	3.1694	28.120	3.1708	17.1	015
23	30.473	2.9311	30.468	2.9316	19.3	214
24	32.875	2.7222	32.888	2.7212	12.9	202
25			32.951	2.7161		022
26	33.153	2.7000	33.165	2.6990	8.5	122



Şekil 3. 122. Bakır Ksantat Film – XRD Spektrumu

Şekil 3. 122 ve tablo 3. 9 da bakır ksantat filmlerinin XRD pikleri ve indislemeleri verilmiştir. Analiz sonucunda 50 derceye kadar ve %10 bağıl şiddetin üzerindeki piklerle, yapı triklinik çıkmıştır. Hücre parametreleri ise; a: 10,7015, b: 9,2252, c: 11,7052. Fakat 50 dereceden sonra yapı amorf özellik göstermiştir. Bu sorun film kalınlaştırılırken filmin kalın yüzeyine tutunan diksantojenin uzaklaştırılamamasından kaynaklanmıştır. Aynı sıkıntı bakır ksantatın katı tozunda da görülmesine ve nanometre boyutlarındaki ince filmlerinde F-IR, M-IR ve NMR analizlerinde diksantojenin izine rastlanmıştır [17, 67, 76, 78, 79].

Tablo 3. 9. Bakır İzopropil Ksantat XRD verileri

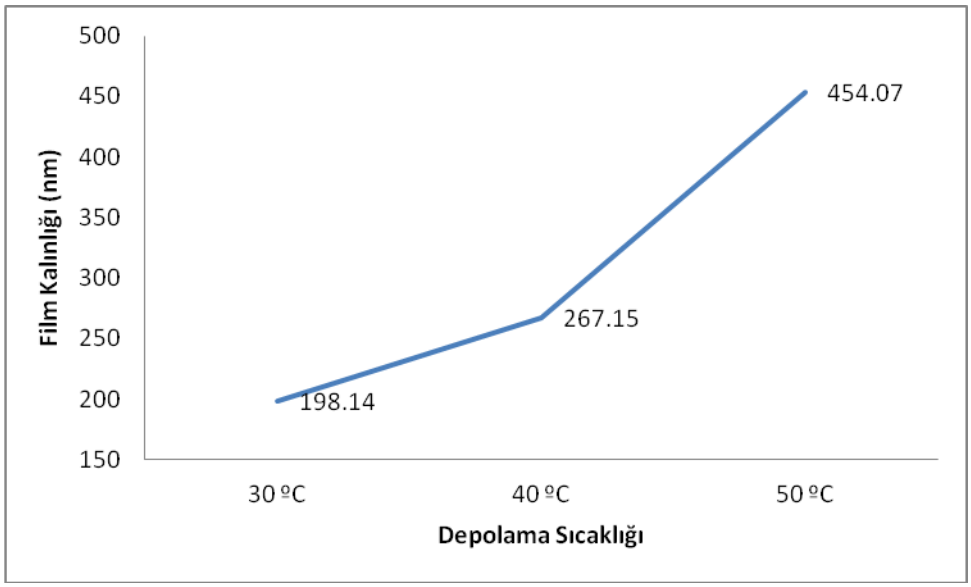
Bakır İzopropil Ksantat Deneysel Verileri						
	Deneysel		Kuramsal			
Pik No	2θ(°)	d (CuKα) (Å)	2θ(°)	d (Å)	I/I_0 (%)	(hkl)
1	10.284	8.5944	10.296	8.5852	17.7	010
2	10.994	8.0414	10.989	8.0447	30.3	100
3	12.178	7.2621	12.195	7.2518	100.0	110
4	13.170	6.7172	13.228	6.6879	18.4	011
5	14.751	6.0005	14.758	5.9978	21.4	011
6	15.856	5.5848	15.820	5.5975	21.8	111
7	17.260	5.1336	17.227	5.1432	17.7	211
8	18.323	4.8380	18.352	4.8304	16.3	101
9	19.414	4.5685	19.397	4.5725	23.1	112
10	20.014	4.4330	19.990	4.4381	14.9	121
11	21.983	4.0401	21.975	4.0416	24.1	221
12	23.711	3.7494	23.726	3.7471	15.7	021
13			23.748	3.7436		103
14	25.121	3.5421	25.153	3.5377	23.4	121
15			26.681	3.3384		302
16	26.749	3.3301	26.682	3.3383	24.7	120
17	29.612	3.0143	29.626	3.0129	14.6	323
18	30.511	2.9275	30.509	2.9277	10.5	122
19	32.146	2.7822	32.162	2.7809	20.8	123
20			34.534	2.5952		324
21	34.573	2.5923	34.562	2.5931	19.8	114

Tablo 3. 10. Film Hücre Parametreleri

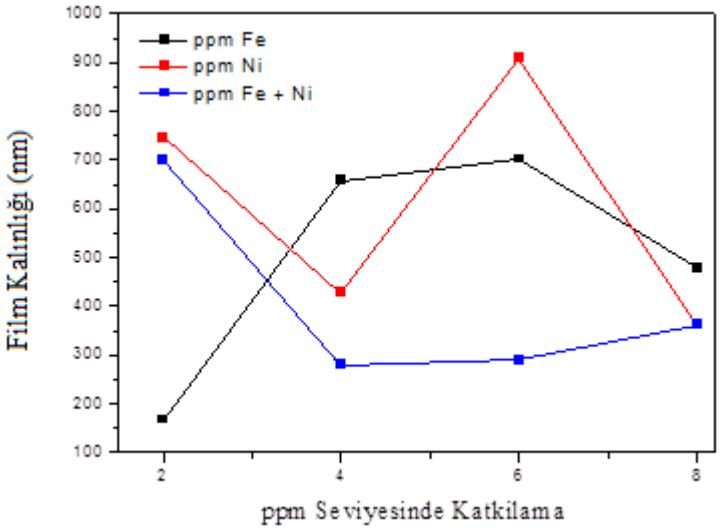
Hücre Parametreleri							
Film	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Kristal Sistemi
Co Ksantat	19.9012	10.8340	9.2528	90	90	90	Ortorombik
Fe Ksantat	7.7846	14.4453	21.0373	142	59	126	Triklinik
Ni Ksantat	15.8504	11.0537	10.4612	90	90	90	Ortorombik
Cu Ksantat	10.7015	9.2252	11.7053	82	53	69	Triklinik

3.1.6 Film Kalınlıkları

3.1.6.1. Kobalt Ksantat



Şekil 3. 123. Kobalt Ksantatın Farklı Depolama Sıcaklığına Göre Film Kalınlığının Değişimi

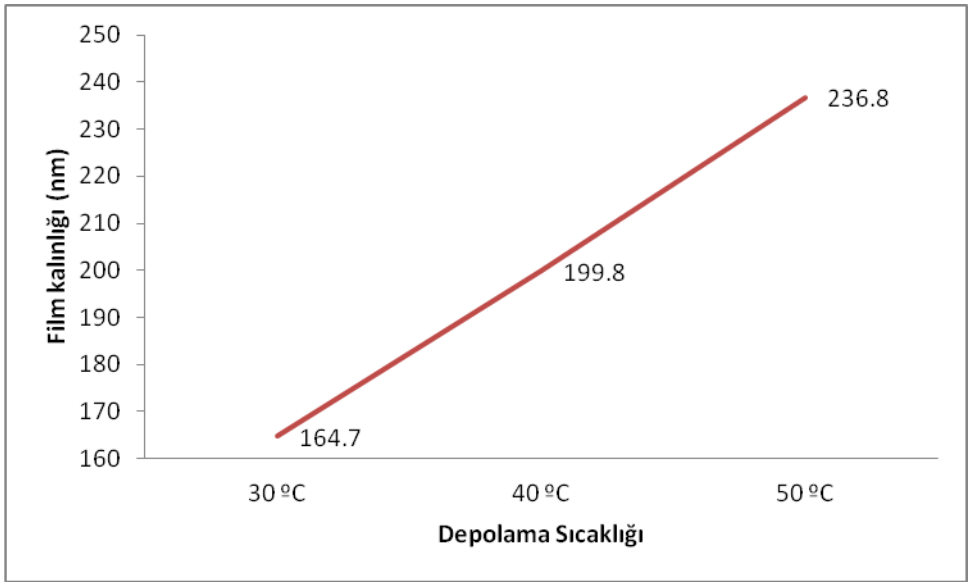


Şekil 3. 124. Kobalt Ksantatın Farklı Miktarlarda Demir ve Nikel katkılanmasıyla Film Kalınlığının Değişimi

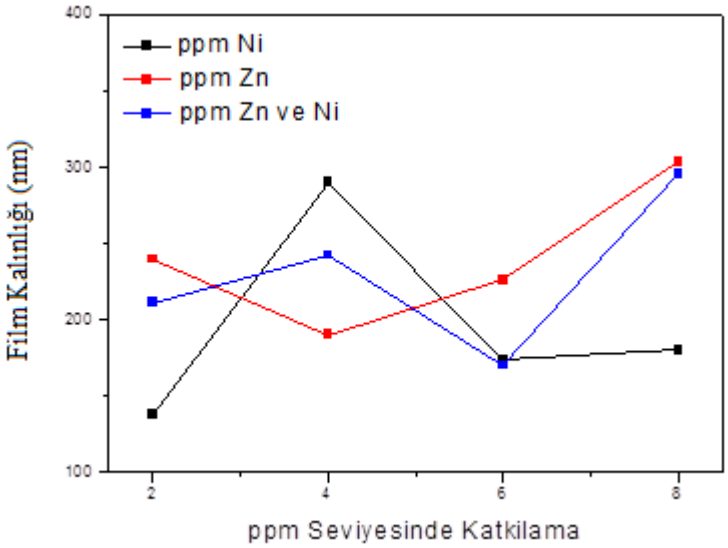
Şekil 3. 123 de depolama sıcaklığına göre film kalınlığı doğru orantılı olarak artmışıtır. 30-50 °C ye kadar 198-454 nm aralığında seyretmiştir. Demir katkılandığında 6 ppm den sonra film doygunluğa erişmiştir. Nikel katkılandığıda salınım görülmüştür. 2 ve 6 ppm kalın filmler oluşurken 4 ve 8 ppm de film kalınlığı 400 nm lere düşmüştür. Bu filmde tutunma sorunu olduğunu göstermiştir. Birlikte

katkılamada ise 2 ppm de 600-700 nm civarlarına çıkmasına rağmen 4-8 ppm e kadar düzenli bir şekilde artmıştır. Bu azalışların nedeni ise yine filmin doygunluğa ulaşmasından kaynaklanmıştır (Şekil 3. 124).

3.1.6.1. Bakır Ksantat



Şekil 3. 125. Bakır Ksantatın Farklı Depolama Sıcaklığına Göre Film Kalınlığının Değişimi

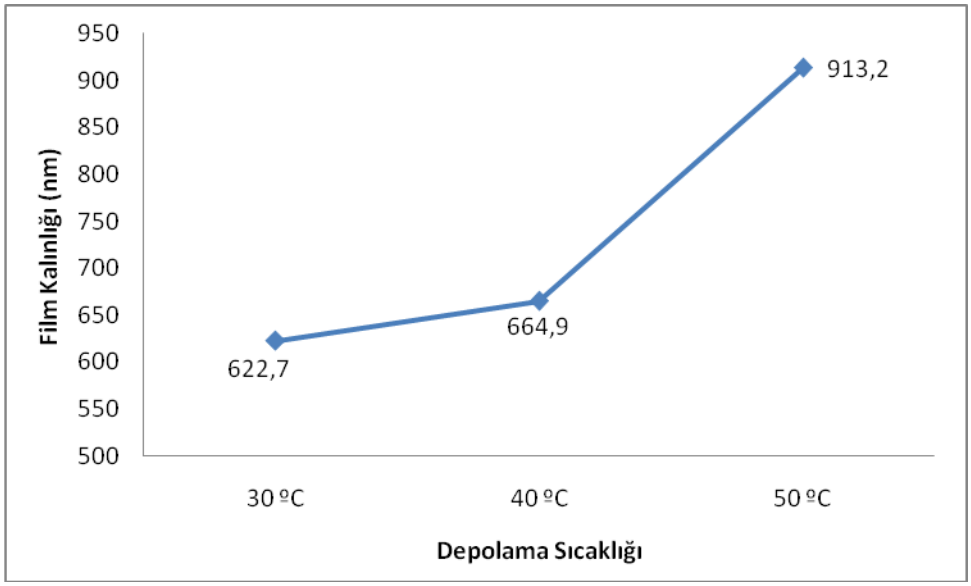


Şekil 3. 126. Bakır Ksantatın Farklı Miktarlarda Çinko ve Nikel katkılanmasıyla Film Kalınlığının Değişimi

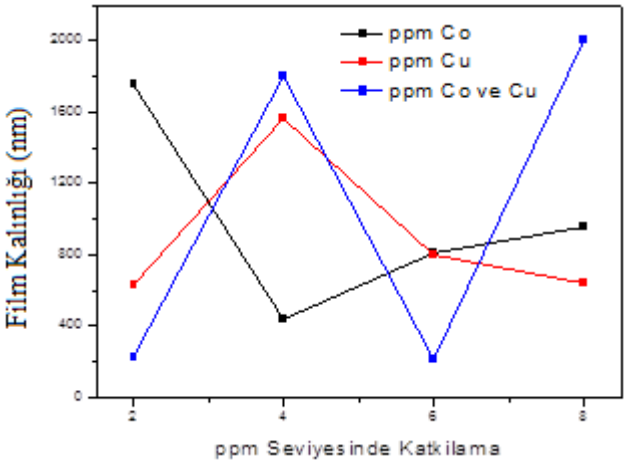
Şekil 3. 125 de demir ksantatta olduğu gibi depolama sıcaklığına göre film kalınlığı doğru orantılı olarak artmışıtır. 30-50 °C ye kadar 164-236 nm aralığında seyretmiştir. Nikel katkılandığında 4 ppm den sonra film doygunluğa erişmiştir.

Çinko katkılandığıda salınım görülmüştür. 4 ve 8 ppm kalın filmler oluşurken 2 ve 6 ppm de film kalınlığı 200 nm nin altına düşmüştür. Bu filmde tutunma sorunu olduğunu göstermiştir. Birlikte katkılamada ise 150-300 nm civarlarında salınma görülmüştür (Şekil 3. 126).

3.1.6.2. Nikel Ksantat



Şekil 3. 127. Nikel Ksantatın Farklı Depolama Sıcaklığına Göre Film Kalınlığının Değişimi

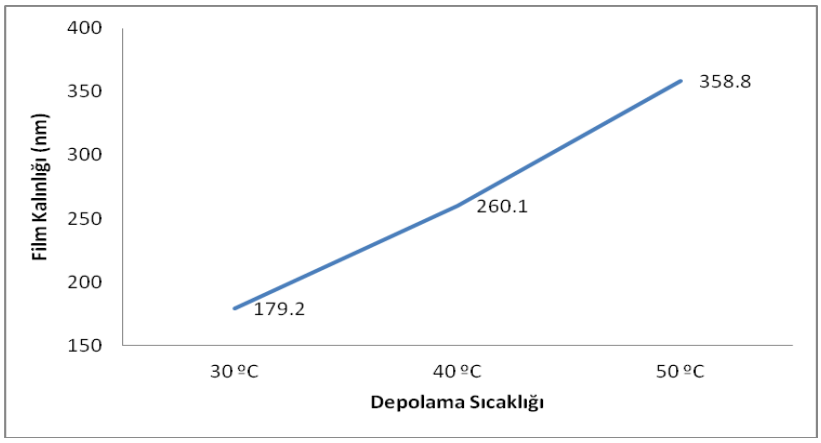


Şekil 3. 128. Nikel Ksantatın Farklı Miktarlarda Kobalt ve Nikel katkılanmasıyla Film Kalınlığının Değişimi

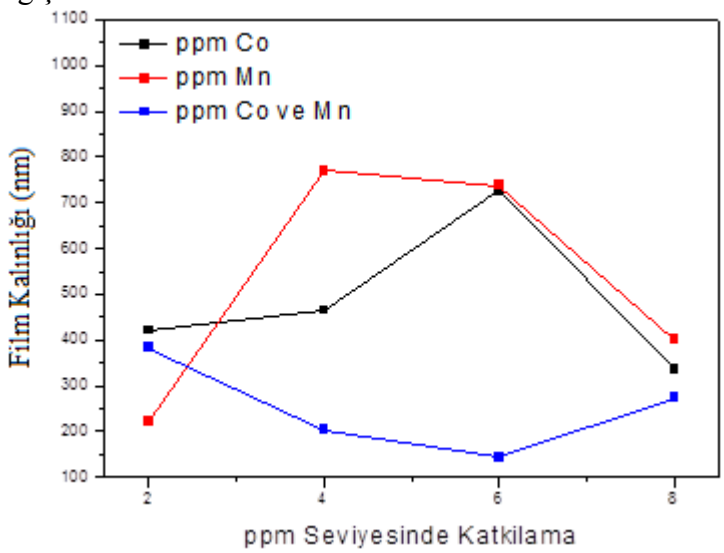
Şekil 3. 127 de nikel ksantatın filmi diğerlerine göre çok daha farklı bir kalınlık eğrisi çizmiştir. 622 nm lerden başlayıp depolama sıcaklığı arttıkça 913 nm lere

kadar çıkmıştır. Yüzeyde çok kalın filmler oluşturmasına rağmen yıkamadan sonra yüzeye tutunan nikel ksantat yıkama çözeltisinde kalmıştır. Buna rağmen özellikle katkılama yapıldığında bile 15-20 dk. içerisinde de oldukça kalın filmler oluşturmuş ve mikron mertebesinde ölçülmüştür. Bu kalınlıktaki filmler artık ince film skalsından çıkmıştır. En son birlikte katkılamalarda 2 µm boyutunda filmler tespit edilmiştir (Şekil 3. 128).

3.1.6.3. Demir Ksantat



Şekil 3. 129. Demir Ksantatın Farklı Depolama Sıcaklığına Göre Film Kalınlığının Değişimi



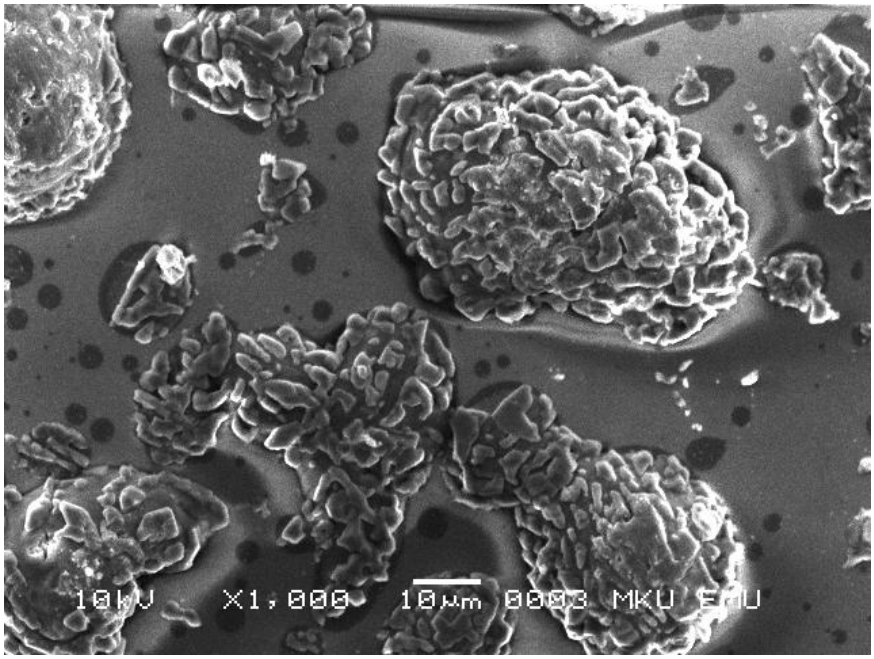
Şekil 3. 130. Demir Ksantatın Farklı Miktarlarda Kobalt ve Mangan katkılanmasıyla Film Kalınlığının Değişimi

Şekil 3. 129 da demir ksantat filmleri de diğerleri gibi depolama sıcaklığı ile kalınlığını artmıştır. Bu kalınlık 50 °C de 358 nm civarlarına ulaşmıştır. Katkılamalarda ise mangan ile 4 ppm de kobalt katkılamasında ise 6 ppm de filmler doygunluğa ulaşmıştır. Ama birlikte katkılamada 350-400 nm civarlarında başlayıp

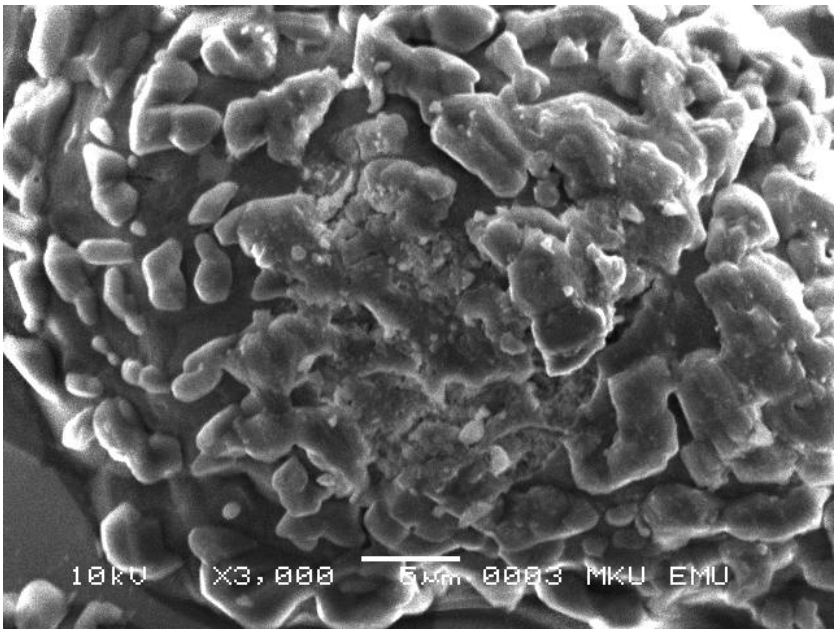
150-200 nm civarlarında seyretmiştir. Bunun başlıca nedeni katkılamaların yüzeye değil ksantatla çözünerek banyoda kaldığı anlaşılmaktadır (Şekil 3. 130). Film kalınlığının daha öncede literatürde depolama sıcaklığıyla birlikte arttığı görülmüştür [79]. Katkılamalarda ise katkılananın türüne ve yapıya katılıp katılmadığına bağlıdır.

3.1.7. Yüzey Özellikleri

3.1.7.1. SEM Analizleri

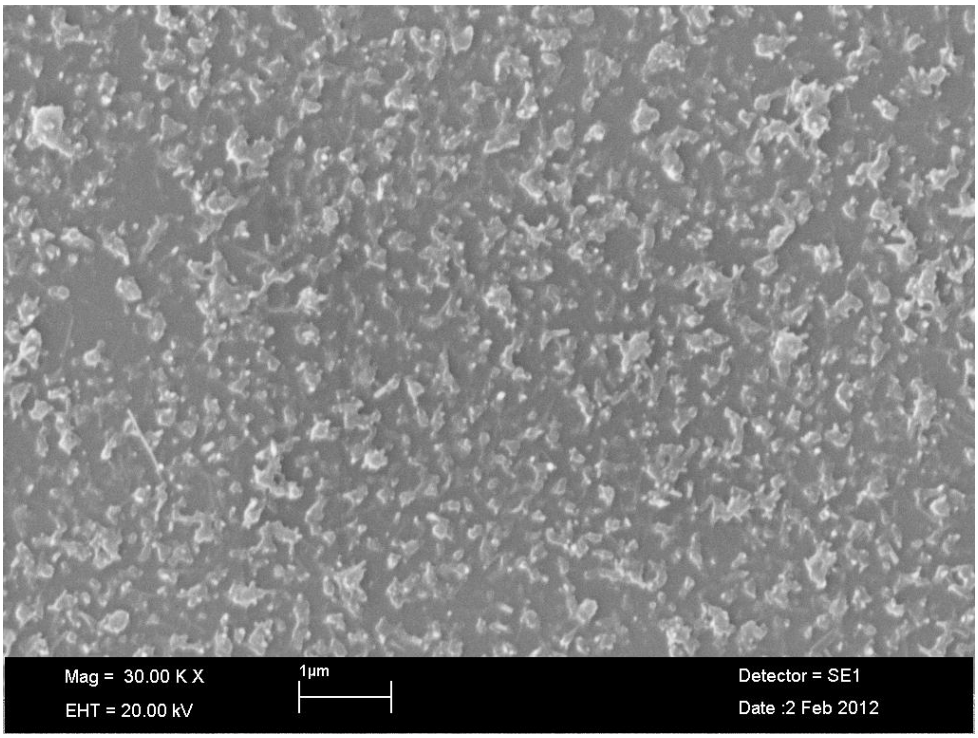


Şekil 3. 131. Cam Üzerinde Kobalt Ksantat Filminin SEM Görüntüsü (10 μm)



Şekil 3. 132. Cam Üzerinde Kobalt Ksantat Filminin SEM Görüntüsü (5 μm)

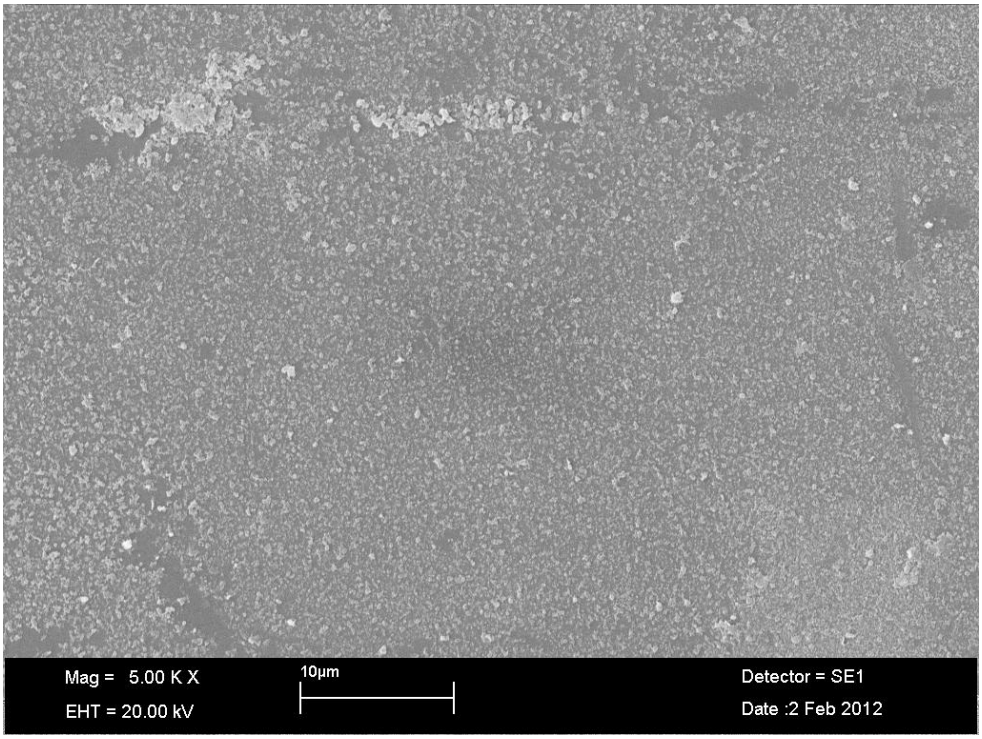
Şekil 3. 131 ve 132 de kobalt ksantatın cam üzerindeki filmleri hücreleri andırmaktadır. Kobaltın sülfürleride buna benzer şekillerde görüntü vermiştir [80]. Tanecikler arasındaki boşluklar göze çarpmaktadır.



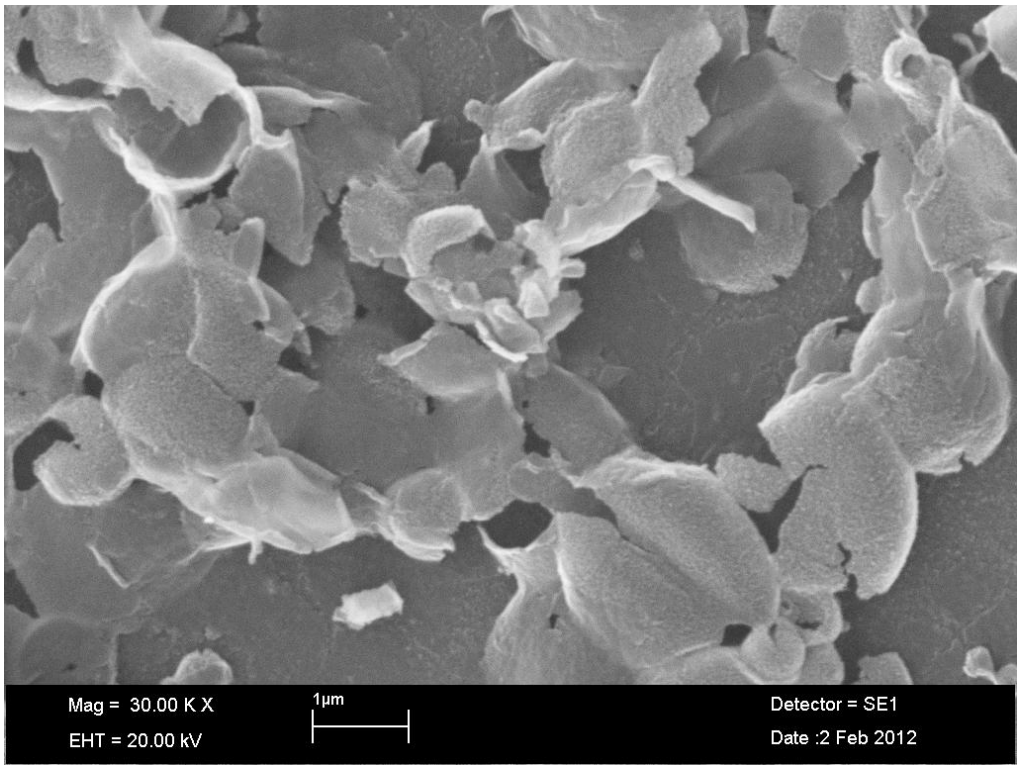
Şekil 3. 133. Cam Üzerinde Bakır Ksantat Filminin SEM Görüntüsü (1 µm)

Daha önce literatürde de bakır ksantatların SEM görüntüleri alınmış ve bizim oda şartlarında 10 kpa ile pelet haline getirdiğimiz 1 µm lik SEM görüntüsüyle uzlaşmıştır (Şekil 3. 133). Ama Şekil 3. 134 de ki cam üzerindeki filmleri nanometre boyutunda olduğu için 5 µm toz zerrelerini andırmaktadır [81] Bu bakır ksantatın nanometre boyutunda üretildiğini ve bu sonuçların film kalınlığı ile uyuştuğu anlaşılmıştır.

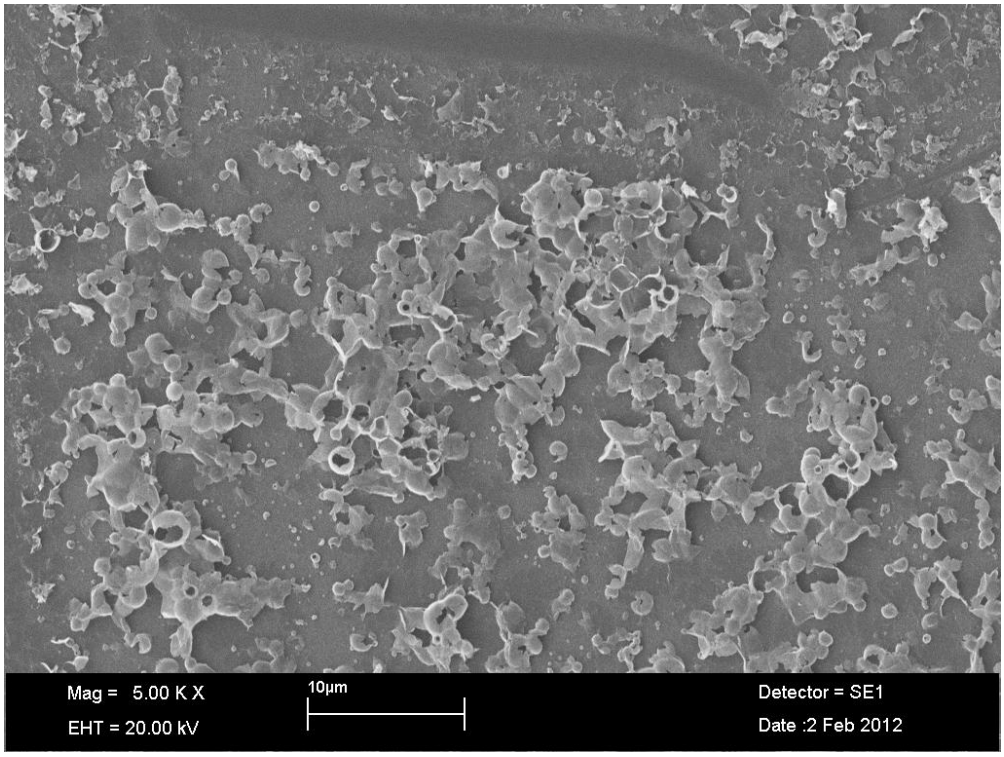
Demir ksantatın 10 kpa basınçta sıkıştırılmış peletleri çakıl taşlarını andırmaktadır. Tanecikler arasında çok az boşluk görülmüştür (Şekil 3. 135 ve 3. 136).



Şekil 3. 134. Cam Üzerinde Bakır Ksantat Filminin SEM Görüntüsü (10 µm)

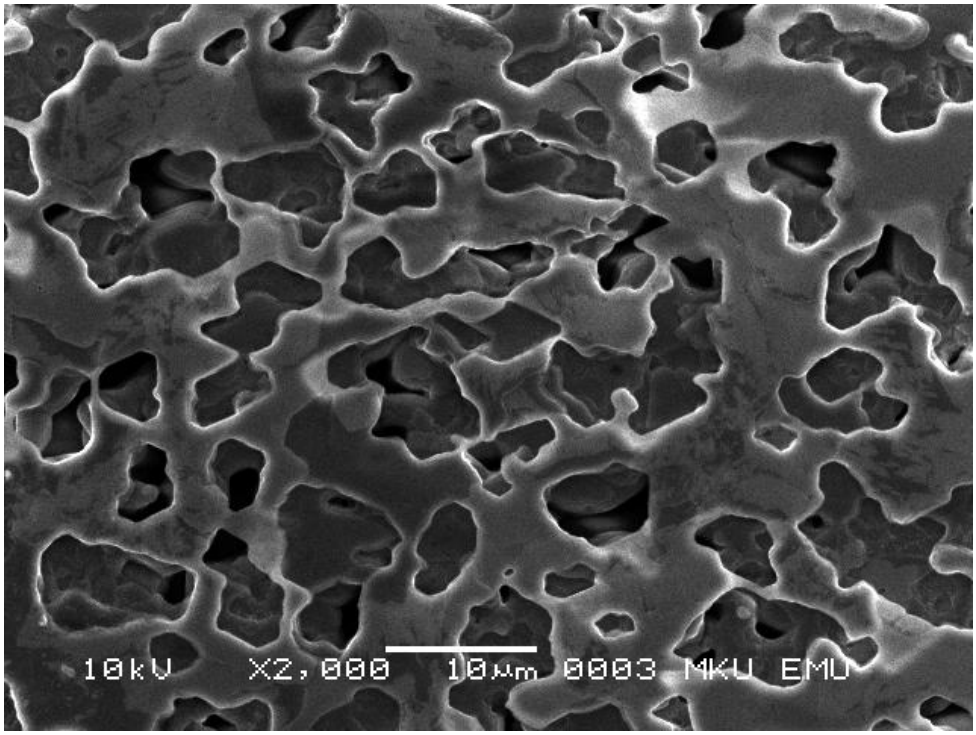


Şekil 3. 135. Cam Üzerinde Demir Ksantat Filmini SEM Görüntüsü (1 µm)

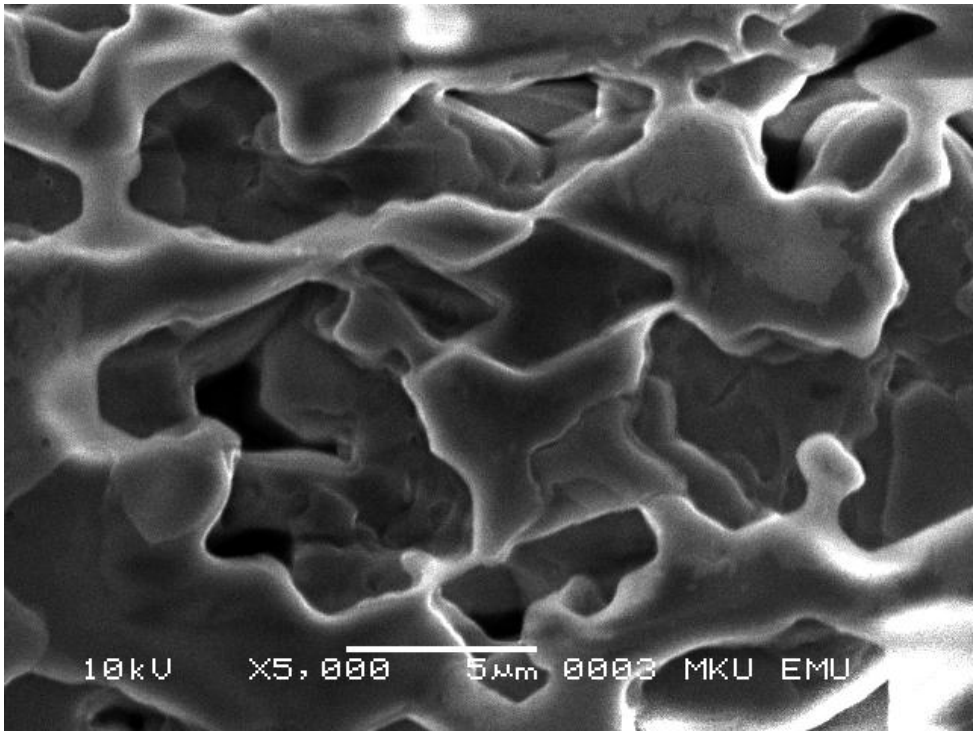


Şekil 3. 136. Cam Üzerinde Demir Ksantat Filminin SEM Görüntüsü (10 µm)

Şekil 3. 136 da demir ksantatın filmleri ise lifli bir yapıyı andırmıştır.



Şekil 3. 137. Cam Üzerinde Nikel Ksantat Filminin SEM Görüntüsü (10 µm)



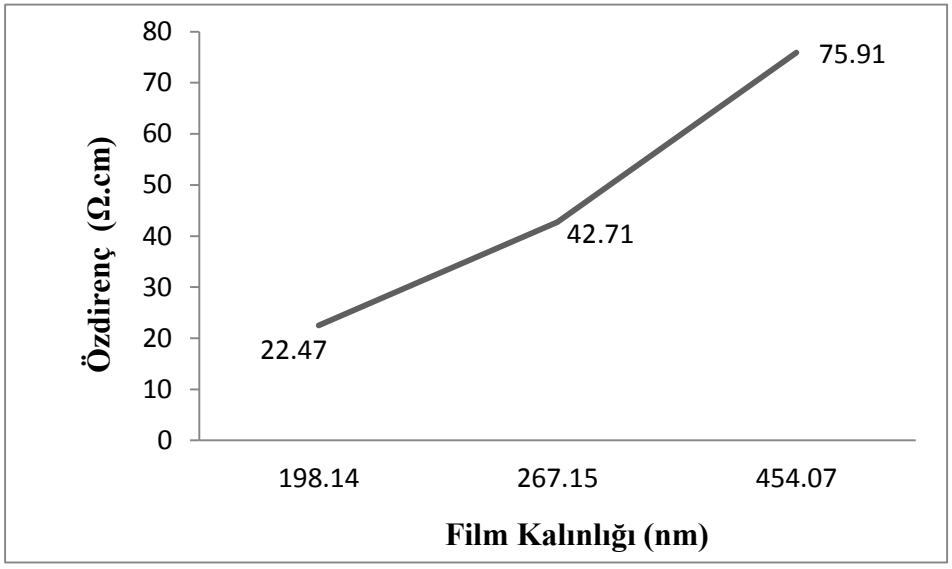
Şekil 3. 138. Cam Üzerinde Nikel Ksantat Filminin SEM Görüntüsü (5 μm)

Şekil 3. 137 ve 3. 138 de nikel ksantatın cam üzerindeki filmi ise ağsı bir yapı sergilemektedir. Nikel ksantatın SEM görüntüleri diğer metal ksantatlardan oldukça farklı olduğu görülmüştür. Literatürde de 1 μm boyutunda titanyum oksit üzerine yapılan kaplamasında da ağsı yapı göstermiştir [82]. Bu sonuç nikel ksantatın film kalınlığı ile örtüşmüştür.

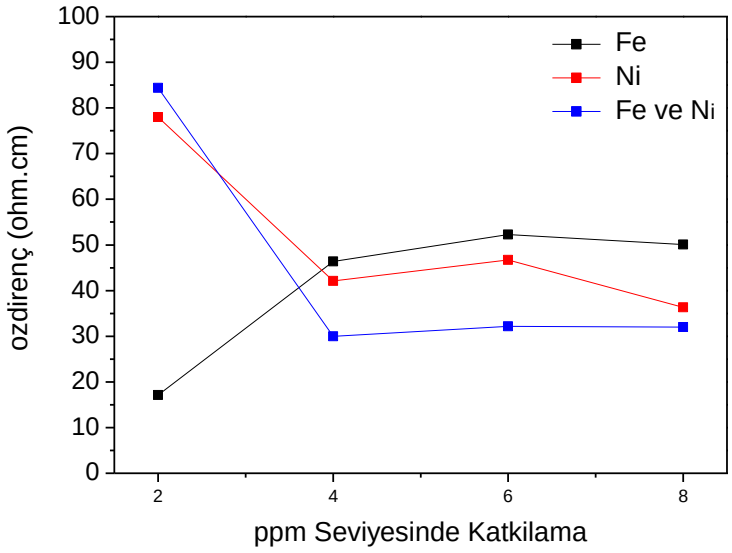
3.1.8. Elektriksel Özellikler

3.1.8.1. Kobalt Ksantat

Ölçümlerden önce taban malzemelerin filmsiz hallerinin öz dirençleri ölçülmüştür. Ticari cam $3{,}47\times10^5$ Ω·cm , polimetil metakrilat (Mika) $2{,}58\times10^5$ Ω·cm , indiyum kalay oksit (ITO) 88,0 Ω·cm , n tipi silisyum (n-Si) 16,8 Ω·cm ; p tipi silisyum (p-Si) 49,3 Ω·cm olarak ölçülmüştür. Şekil 3. 139 da kobalt ksantat filmlerinin özdirenci kalınlıkla artış göstermiştir. Aslında 100-500 nm boyutunda özdirencin çok fazla artması beklenmez [83]. Fakat organik yapılarda ve yapıda organik molekül bulunduran filmler için böyle bir buluntu bulunmamaktadır. Burdaki artışta çok fazla görülmemiştir.

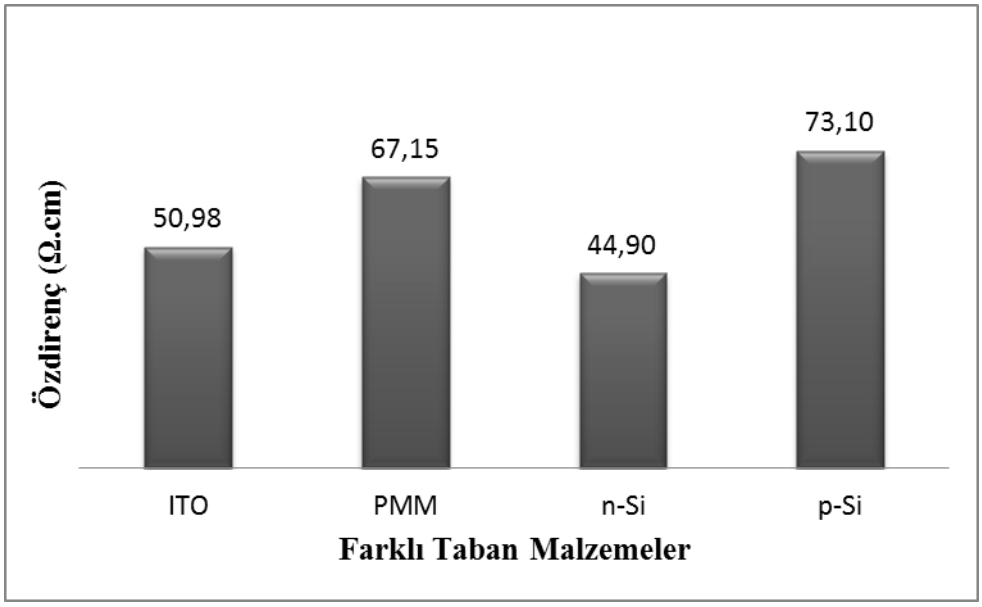


Şekil 3. 139. Oda Sıcaklığında Kobalt Ksantat Filminin Farklı Kalınlıklara Göre Özdirenç Değişim Grafiği



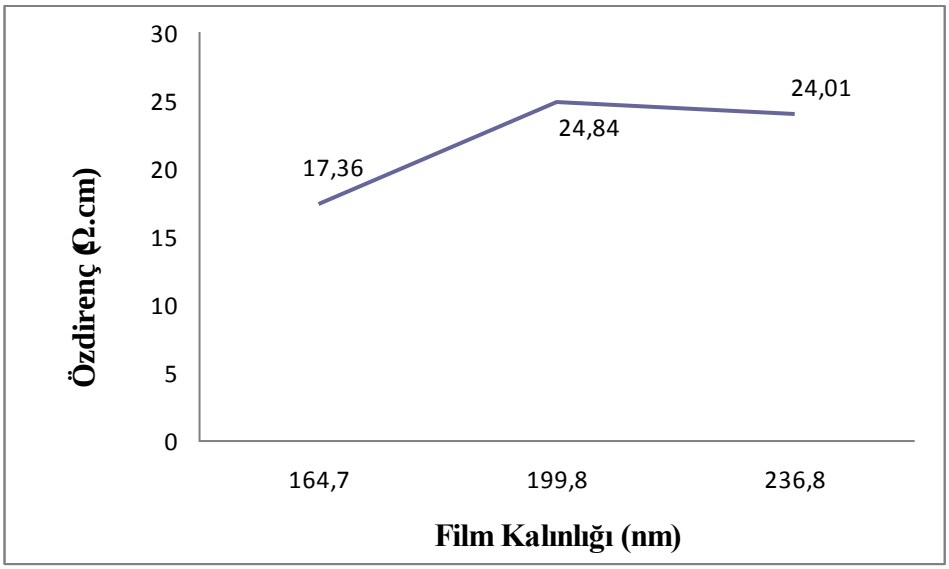
Şekil 3. 140. Oda Sıcaklığında Kobalt Ksantat Filminin Farklı Miktarlarda Demir ve Nikel Katkılanmasıyla Özdirenç Değişim Grafiği

Şekil 3. 140 da katkılamalarda ise demir katkılandıkça 55,0 Ω·cm civarlarına kadar artarken [84], nikelde 40,0 Ω·cm lere kadar düşmüştür [85]. Birlikte katkılamada ise özdirenç her iki katkılamanın da altına girerek 30,0 Ω·cm ye kadar inmiştir. Farklı taban malzemeler üzerine üretilen kobalt ksantat en düşük özdirenci n-Si ve ITO da gösterirken en yüksek özdirenç p-Si üzerine yapılan kaplamalarda görülmüştür.



Şekil 3. 141. Oda Sıcaklığında Kobalt Ksantatın Farklı Taban Malzemeler Üzerine Kaplanmasıyla Özdirenç Değerleri

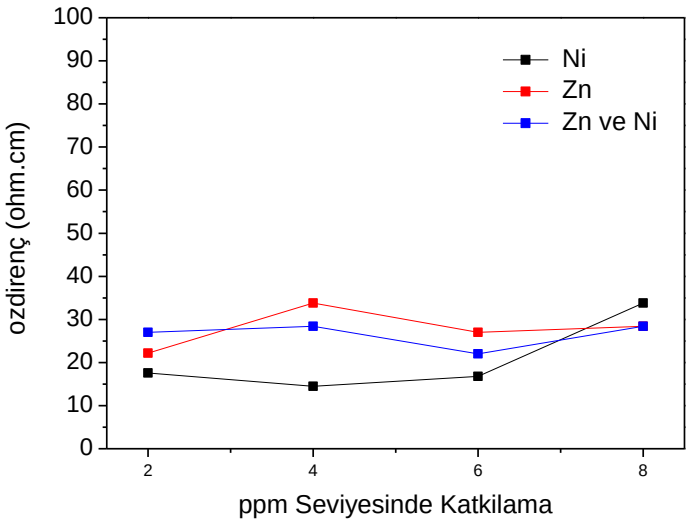
3.1.8.1. Bakır Ksantat



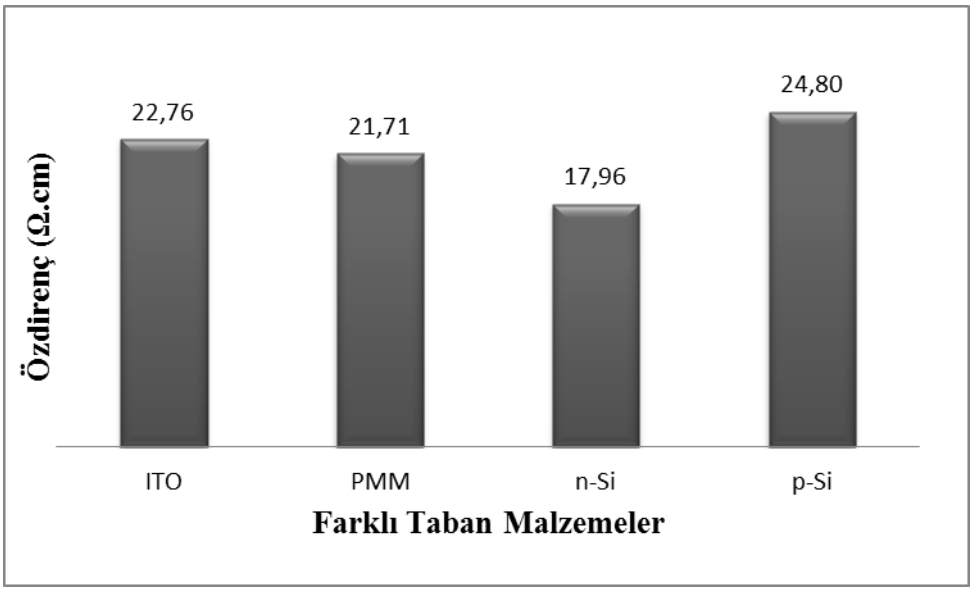
Şekil 3. 142. Oda Sıcaklığında Bakır Ksantat Filminin Farklı Kalınlıklara Göre Özdirenç Değişim Grafiği

Bakır ksantat beklendiği gibi nanometre mertebesinde film kalınlığı artarken direncinden çok fazla bir değişim gözlenmiştir. Çinko ve nikel katkılandığında da özdirenci 15,0 ile 35,0 Ω·cm lerde seyretmiştir. Her ne kadar literatürde çinko katkılamasıyla özdirencin düştüğü görülsede, bizim çalışmamızda çok fazla bir düşüş

görülmemiştir [86]. Farklı taban malzemeleri kullanıldığında en düşük özdirenç n-Si en yüksek özdirenç ise p-Si da gözlenmiştir.



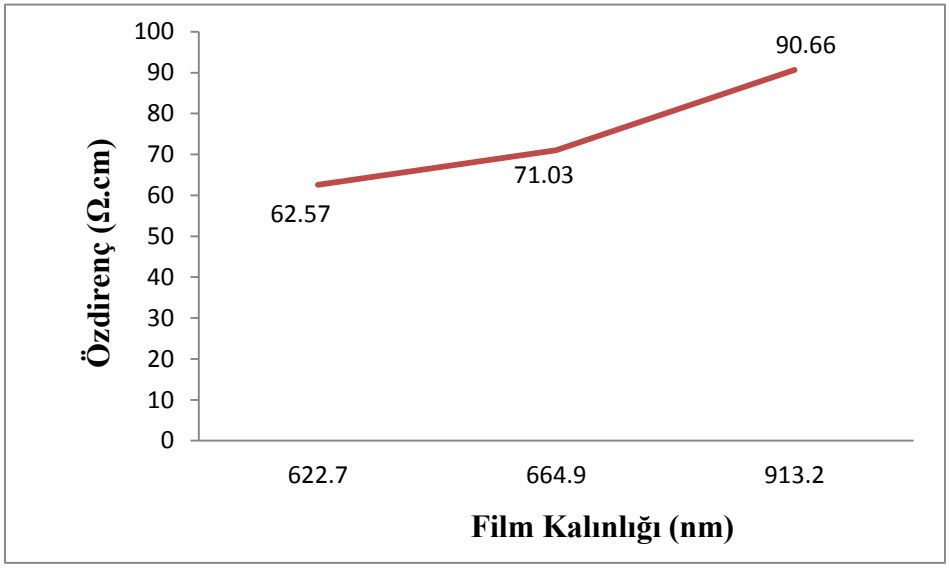
Şekil 3. 143. Oda Sıcaklığında Bakır Ksantat Filminin Farklı Miktarlarda Çinko ve Nikel Katkılanmasıyla Özdirenç Değişim Grafiği



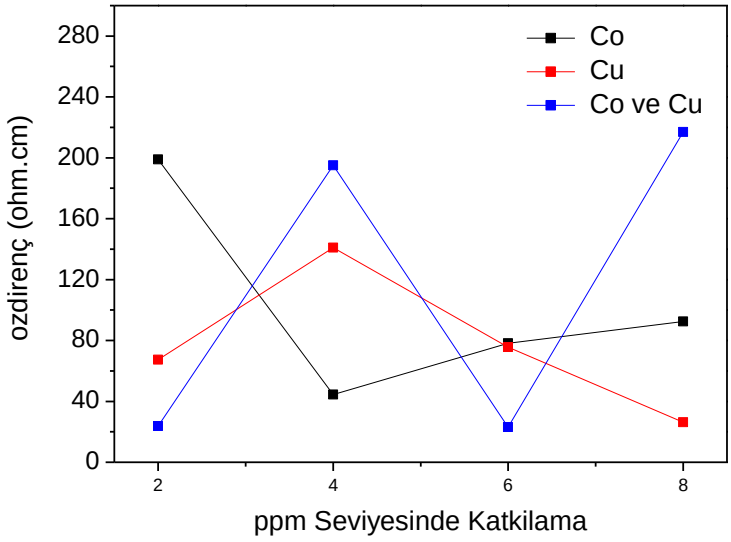
Şekil 3. 144. Oda Sıcaklığında Bakır Ksantatın Farklı Taban Malzemeler Üzerine Kaplanmasıyla Özdirenç Değerleri

3.1.8.2. Nikel Ksantat

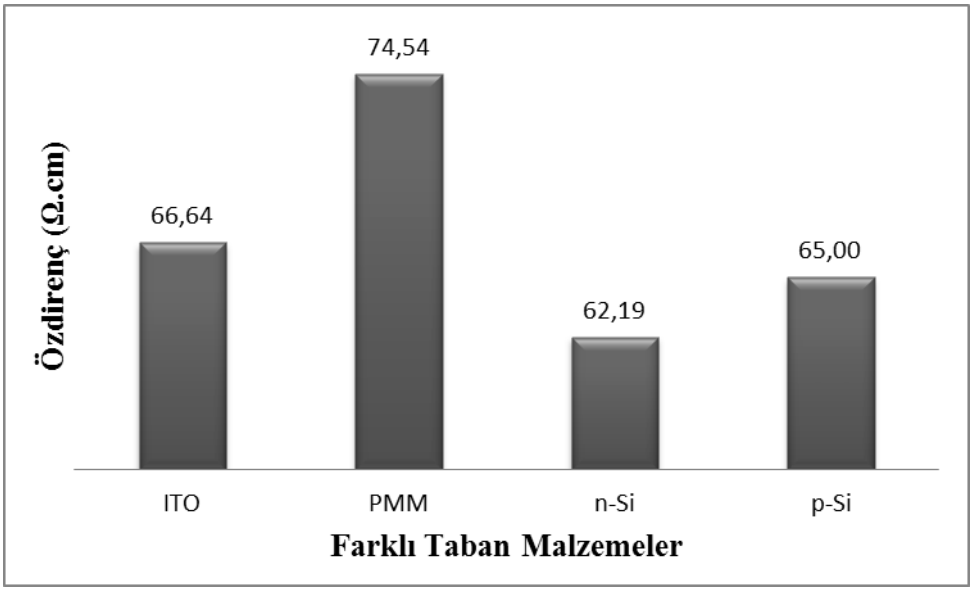
Nikel ksantatın filmlerinde de özdirencin film kalınlığı ile arttığı gözlenmiştir. Ama katkılamarda özellikle bakırın etkisiyle özdirençler az da olsa bir düşüş görülmüştür [87-88]. En düşük özdirenç ise n-Si da gözlenmiştir.



Şekil 3. 145. Oda Sıcaklığında Nikel Ksantat Filminin Farklı Kalınlıklara Göre Özdirenç Değişim Grafiği

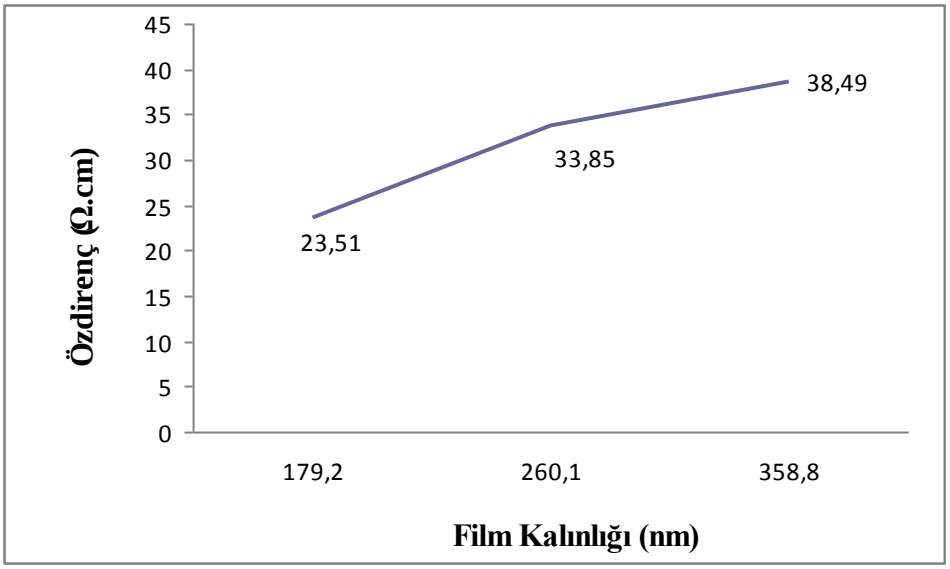


Şekil 3. 146. Oda Sıcaklığında Nikel Ksantat Filminin Farklı Miktarlarda Kobalt ve Bakır Katkılanmasıyla Özdirenç Değişim Grafiği



Şekil 3. 147. Oda Sıcaklığında Nikel Ksantatın Farklı Taban Malzemeler Üzerine Kaplanmasıyla Özdirenç Değerleri

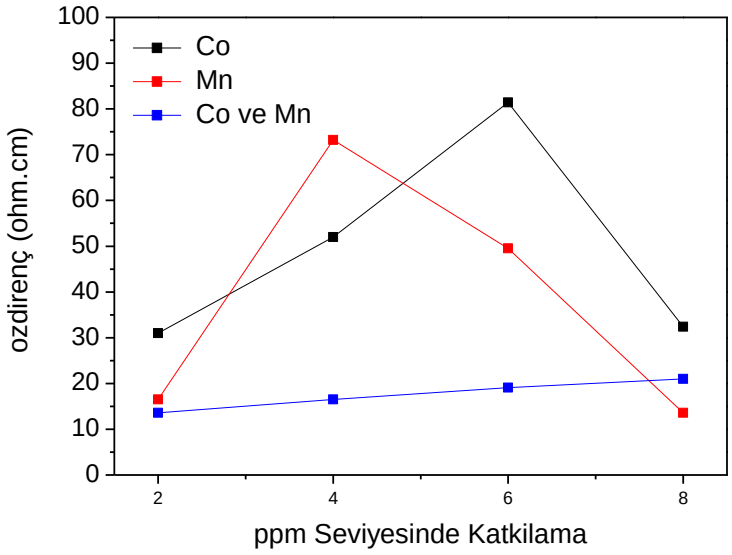
3.1.8.3. Demir Ksantat



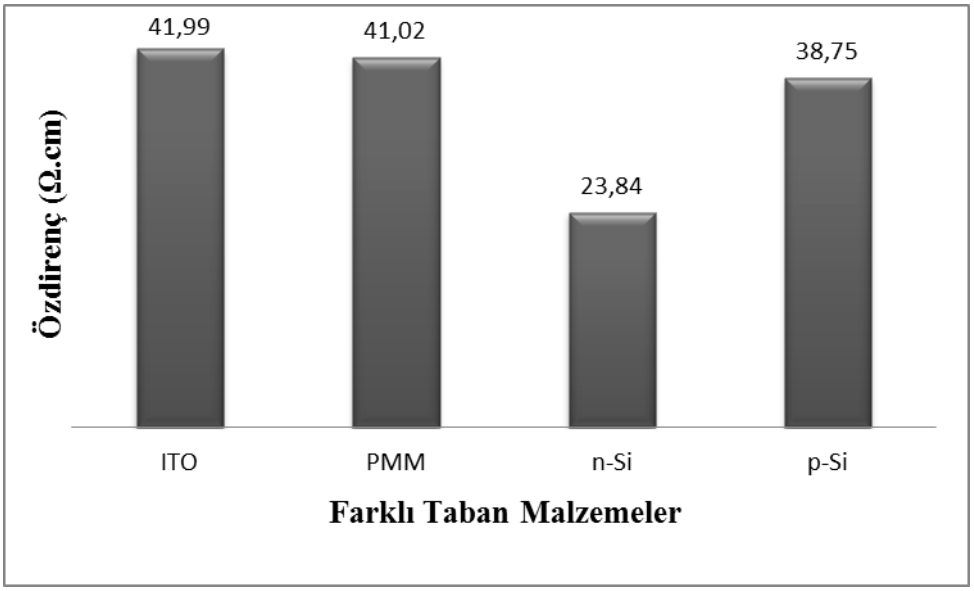
Şekil 3. 148. Oda Sıcaklığında Demir Ksantat Filminin Farklı Kalınlıklara Göre Özdirenç Değişim Grafiği

Demir ksantatında filmleri film kalınlığı ile özdirence çok fazla etki etmemiştir. Katkılamalarda direnç belli bir seviyeden sonra düşüş gösterirken, birlikte katkılamalarda 10-20 Ω·cm civarlarında görülmüştür. Mangan katkılandığında

literatürün tersine düzensiz bir artış görülmüştür [89]. Farklı taban malzemelerde ise özdirenç en düşük p-Si ve en büyük özdirenç PMM ve ITO da görülmüştür.

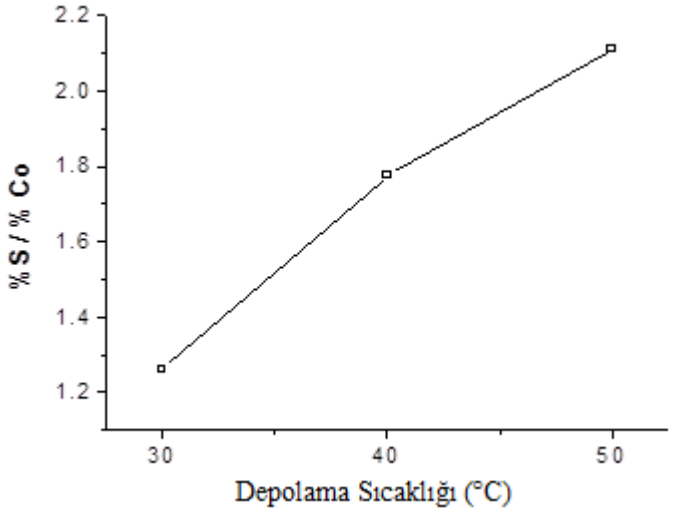


Şekil 3. 149. Oda Sıcaklığında Demir Ksantat Filminin Farklı Miktarlarda Kobalt ve Mangan Katkılanmasıyla Özdirenç Değişim Grafiği



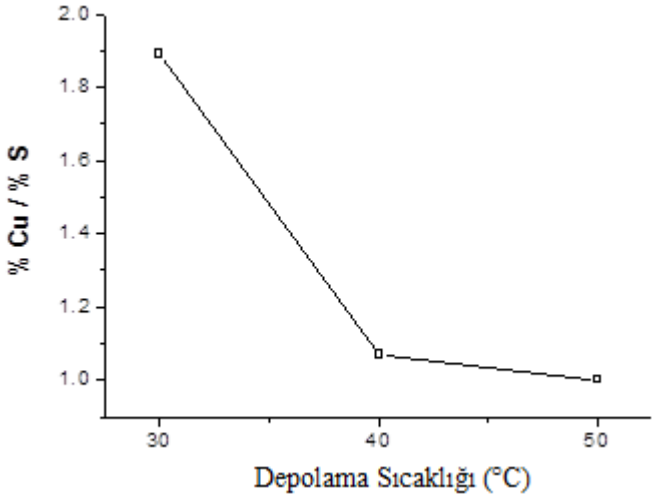
Şekil 3. 150. Oda Sıcaklığında Demir Ksantatın Farklı Taban Malzemeler Üzerine Kaplanmasıyla Özdirenç Değerleri

3.1.9. Elementel Analizler



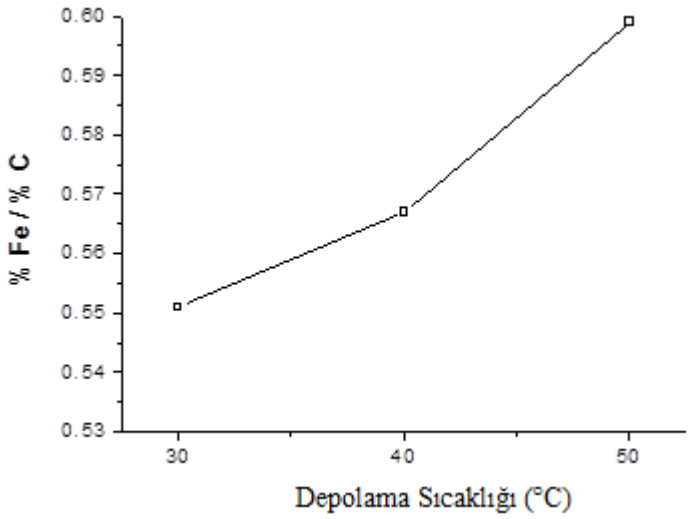
Şekil 3. 151. Kobalt Ksantat Filminde kükürt ve kobaltın yüzde oranlarının depolama sıcaklığına göre değişimi

Farklı depolama sıcaklıklarında EDX analizlerinde kobalt ksantatta kükürt ve kobalt miktarlarında farklılıklar görülmüştür. Üç ksantat ligandı kobalt katyonu ile kompleks oluşturduğu için; yapıda altı kükürt atomuna karşı bir kobalt atomu beklenecektir. Dolayısıyla kuramsal olarak kükürt miktarının kobalt miktarına yüzde oranı yaklaşık olarak 3,255 olması beklenir. Bu orana en yakın değer 50 °C de ölçülmüştür. Bu oran sıcaklık artışıyla sırayla 1,262, 1,776 ve 2,112 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık artışıyla filmdeki yapı kuramsal olarak stokiyometrik orana yaklaşılmıştır.



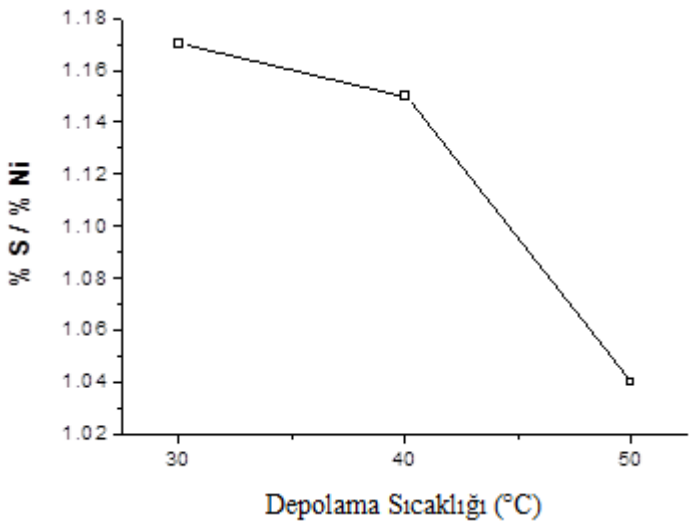
Şekil 3. 152. Bakır Ksantat Filminde bakır ve kükürt yüzde oranlarının depolama sıcaklığına göre değişimi

Bakır ksantatta da kobalt ksantat da olduğu gibi depolama sıcaklığı ile kükürtün ve bakır yüzde elementel değerleri değişmiştir. Bakır ksantatın diğerlerine göre farkı; bakırın ksantat ile kompleks oluştururken indirgenerek sadece bir ksantat molekülüyle bağlanmasıdır. Bakırın kürkürte olan yüzde oranı kuramsal olarak 0,99 iken; denel olarak 30 ºC den 50 ºC ye kadar sırayla 1,89, 1,07 ve 1,04 a kadar inmiştir. Kuramsal değere en yakın stokiyometrik değer yine 50 °C deki depolama sıcaklığında elde edilmiştir.



Şekil 3. 153. Demir Ksantat Filminde demir ve karbon yüzde oranlarının depolama sıcaklığına göre değişimi

Demir ksantatta demirin karbona olan atomik yüzde oranı kuramsal olarak 0,581 olarak hesaplanmıştır. Fakat denel olarak depolama sıcaklığının artışına göre sırayla 0,551, 0,567 ve 0,599 olarak ölçülmüştür. 40 ve 50 °C depolama sıcaklıkları civarlarında kuramsal değere yakın sonuçlar gözlenmiştir.



Şekil 3. 154. Nikel Ksantat Filminde kükürt ve nikelin yüzde oranlarının depolama sıcaklığına göre değişimi

Nikel ksantat filminde de yapı bakır ksantatta olduğu gibi elementlerin yüzde miktarları depolama sıcaklığı ile düşmüştür. Kuramsal olarak yapılan hesaplamalarda kükürtün nikele olan yüzde oranı 1,09 olması gerekirken 30, 40 ve 50 °C lerde sırayla 1,17, 1,15, 1,04 olarak hesaplanmıştır. Teorik olarak stokiyometrik orana en yakın değerler 40 ve 50 °C depolama sıcaklıklarında ulaşılmıştır.

TARTIŞMA-SONUÇ-ÖNERİLER

Filmlerin sentezi için öncelikle izopropil ksantatlar sentezlenmiştir. Metallerle yaptıkları komplekslerin filmleri ve katı tozlarının M-IR, F-IR ve NMR spektrumları alınarak yapı analizleri yapılmıştır. Ayrıca XRD verileri ile kristal yapıları da aydınlatılmıştır. Kobalt ve nikel ksantat ortorombik yapı gösterirken, demir ve bakır ksantat triklinik yapı göstermiştir. Ortorombik yapı gösteren kobalt ksantatın örgü parametreleri *a, b* ve *c* parametreleri sırayla 19,9012, 10,8340 ve 9,2528 Å olarak bulunmuştur. Triklinik yapıdaki demir ksantatın ki ise 7,7846, 14,4453 ve 21,0373 Å olarak; ortorombik yapıdaki nikel ksantatınki 15,8504, 11,0537 ve 10,4612 Å olarak; triklinik yapıdaki bakır ksantatınki ise 10,7015, 9,2252 ve 11,7053 Å olarak bulunmuştur.

Filmler için en iyi derişim 0,1 M alınmıştır. Bütün filmler 30, 40 ve 50 °C depolama sıcaklıkları denenerek elde edilmişlerdir. Elde edilen filmler 30 °C de 16 ile 19 saat arası, 40 ve 50 °C de ise 4 ile 7 saat arası depolama sürelerinde bekletilmişlerdir. Bu parametrelerin üzerine çıkılmamasının sebepleri; bu sıcaklıklardan yüksek sıcaklıklarda ve bu depolama sürelerinden daha fazla bekletilmesi sonucunda genellikle ksantatların bozulduğunun görülmesidir. Geçirgenlikleri genelde en yüksek olan filmler en ince olanlar ya da kristal yapısı en iyi olanlar olduğu için en iyi filmler bunlar arasından seçilmiştir. Genellikle bütün filmler için 50 °C 4 saat ve 40 °C de 4-5 saat ve 30 °C de 16-17 saat çıkınca; 50 °C 4 saat parametresi seçildi.

Demir ksantatın filminde katkılama miktarları arttıkça absorpsiyon arttığı için % T (geçirgenlik) - % R (yansıma) eğrileri arasındaki fark küçülmüştür.

Demir ksantatın filminde katkılama miktarları arttıkça absorpsiyon arttığı için % T ve % R eğrileri arasındaki fark küçülmüştür.

Demir ksantatın kırılma indisi 550 nm dalgaboyunda 1,94 olarak elde edilmiştir. mangan ve kobalt katkılandığında ise artan katkılama miktarı ile kırılma indisinin 3,90 değerinden 4,30 eV değerine arttığı görülmüştür. Dielektrik sabiti 50 °C'de 550 nm dalgaboyunda 0,51 iken mangan katkılanması ile 3,50 değerine kobalt katkılanması ile 4,25 değerine her ikisinin birlikte katkılamaları ile de 4,00 değerine yükselmiştir. Farklı alttabanlar üzerine yapılan katkılamalarda ise cam alttabanlardaki gibi % T ve % R eğrileri arasındaki fark da oldukça yüksek çıkmıştır. 550 nm dalgaboyunda ticari cama, ITO cama ve mika cama yapılan kaplamalardaki filmlerin kırılma indisleri sırayla 1,86, 1,68 ve 1,90 olarak elde edilmiştir.

Demir ksantat filmlerin, depolama sıcaklığındaki artış ile birlikte film kalınlıklarının artmasına rağmen optik bant aralığının azaldığı gözlenmiştir. 30 °C de 2.80 eV olan optik bant aralığı değeri 50 °C de 2.80 eV olarak kalmıştır. Kobalt katkılandığında ise 3,72 eV'dan 2,93 eV'a düştüğü görülmüştür. Mangan katkılamasında ise; 2 ppm mangan katkılandığında Eg: 3,78 eV iken 4, 6, 8 ppmlerde 3,51, 2,96 ve 3,56 eV civarlarında seyrettiği görülmüştür. Birlikte katkılamalarda ise katkılama miktarıyla bant aralığı 2,85 den 3,57 eV'a kadar artmıştır.

Nikel ksantatta da aynı parametreler taranmasına rağmen % T eğrisi çok düşük çıkmıştır. Filmlerin en kalın ve geçirgenliği en düşük olanları nikel ksantat olmuştur. Özellikle katkılamalara başlandığında filmlerin çok kalın olması nedeniyle 30 °C de 20 dk. da filmlerin depolanması tercih edilmiştir. Kırılma indisi ise depolama sıcaklığı ile artarak 3,49 çıkmıştır. Bakır katkılandığında kırılma indisi 2,9-3,0 arasında iken 6 ppm de 3,50 civarlarına yükselmiştir. Dielektrik sabiti depolama sıcaklığı 1,18, 1,38 ve 2,56 ya kadar çıkmıştır. Farklı malzemelere kaplama yapıldığında ITO ve PMM de geçirgenlik ticari cama göre daha yüksekti. Kırılma indisi ise sırayla 1,68 ve 1,63 lere kadar düşmüştür. Dielektrik sabiti de aynı şekilde düşüş gösterdi ve 0,5 in altına gerilemiştir. Optik bant aralıklarının depolama sıcaklığıyla arttığı görülmüş ve 3,73 eV dan 3,77 eV a yükselmiştir. Bakır katkılandığında 4 ppm de 3,54 eV a düşerken 6-8 ppm de birden artış göstererek 3,74 eV a yükselmiştir.

Bakır ksantatta demir ve nikele göre farklı bir yöntem izlenmiştir. Metalin ksantata oranı 1:2, 1:3 oranında alındığında çok hızlı çökme olduğundan filmler taban malzemelere depolanamamıştır. 1:1 oranında alındığında da depolama sıcaklığının yükseltilip, depolama süresinin metal ksantatların bozulmaması için düşük tutmak

gerekmiştir. Filmlerin taban malzemelere depolanabilmesi içinde aktivasyon enerjisini aşmak gerekiyordu. Bunun içinde parametrelerdeki en yüksek sıcaklık seçilmiştir. Yine farklı depolama sıcaklıklarında geçirgenlik eğrileri % 70-80 aralığında görülmüştür. Bu eğrilerde nikel katkılandığında çok az bir düşüş görülürken çinko katkılandığında 400 nm civarlarında çinkonun da ksantatla kompleks oluşturmasından dolayı dalgalı bir eğri çizmiş ve % T - % R eğrisi bu dalga boyunda düğümlenmiştir. Birlikte katkılamalarda da bu etki devam etmiştir. Kırılma indisi depolama sıcaklığıyla parelel olarak değişmemiştir. 50 °C de 1,76 çıkmıştır. Katkılamalarda nikelin kırılma indisinde anormal dispersiyona neden olduğu görülürken çinko katkılamasında yine 400 nm civarlarında salınım hareketi görülmüştür. Farklı depolama sıcaklıklarında dielektrik sabiti 0,2-0,4 aralığında iken nikel katkılanmasıyla 0,5 civarlarına çıkarken, çinko katkılanmasıyla 1,25 civarlarına çıktığı da olmuştur. Bakır ksantat farklı malzemelere kaplandığında % T - % R grafiğinde en yüksek aralık ve en yüksek geçirgenlik ITO da görülmüştür. Kırılma indisi ise en yüksek 2,01 ile PMM de görülürken en düşük değeri ITO ile 1,29 a kadar düşmüştür. Aynı olay dielektrik sabitinde de görülerek 550 nm de 0,069 olarak hesaplanmıştır. Optik bant aralıkları hesaplandığında depolama sıcaklığının artışıyla çok az bir değişim görülmüştür. 3,92 ile 3,83 eV arasında değişmiştir. Çinko katkılanma miktarının artışıyla 3,65 eV civarlarından 3,86 eV ları bulmuştur. Nikel katkılandığın farklı değerler almış ve 3,70-3,82 eV civarlarında görülmüştür. Ama birlikte katkılamalarla 3,64 ile 3,80 eV aralığında seyretmiştir.

Kobalt ksantatta da bakır ksantatın depolanması için yapılan metodun aynısı uygulanmıştır. Geçirgenlik eğrileri depolama sıcaklığı ile fazla değişmemiş ve % 70 civarlarında seyretmiştir. Katkılamalarla birlikte % T - % R eğrileri arasındaki fark giderek düşmüştür. Kırılma indisinde ise yine anormal dispersiyon görülmüştür. Bu etkinin katkılamalarla birlikte bir miktar azaldığı anlaşılmışdır. Kırılma indisi demir katkılandığında 2,5 civarlarına çıkarken, nikel katkılandığında 2,75 lere tırmandığı görülmüştür. Kırılma indisi en yüksek değerlerini birlikte katkılamalarda alarak 8 ppm birlikte katkılamalarda 3,75 değerlerine çıkmıştır. Dielektrik sabiti depolama sıcaklığı ile çok fazla değişmezken 550 nm civarlarında 0,50 ile 0,75 arasında seyretmiştir. Demir katkılanmasıyla bu değerin biri geçtiği, nikel katkılanmasıyla 1,75 lere dayandığı görülmüştür. Birlikte katkılamayla da 3,20 civarlarına kadar çıkmıştır. Kobalt ksantat ITO ya kaplandığında % T ile % R arasındaki fark sıfıra yaklaşmıştır. Özellikle PMM ile kırılma indisinin 6 yı geçmesi oldukça şaşırtıcıydı.

Aynı şekilde dielektrik sabiti 9 u bulmuştur. Optik bant aralığı depolama sıcaklığıyla çok az bir değişim görülmüş, sırayla 4,01, 3,99, 4,02 eV değerlerini almıştır. Demir katkılandığında ise 3,91 ile 3,99 eV aralığında değişmiştir. Nikel katkılanmasıyla da 3,91 ile 3,99 eV'a kadar artmıştır. Birlikte katkılamalarda bant aralığı 3,85 eV a kadar düştüğü görülmüştür.

Filmlerin kalınlıkları daha öncede belirtildiği gibi AFM cihazında ölçülmüştür. Kobalt ksantatın film kalınlığı depolama sıcaklığının artışıyla 198 nm den 454 nm lere kadar çıkmıştır. Demir katkılandığında 6 ppm e kadar film kalınlığı 700 nm lere çıkarken bu kalınlıktan sonra film doygunluğa ulaştığı için 550 nm lere gerilemiştir. Nikel katkılanmasıyla düzensiz bir eğri çizerek 500 ile 900 nm arasında oynamıştır. Birlikte katkılamayla film kalınlığının düzenli bir şekilde 300 nm lere kadar gerilediği görülmüştür.

Bakır ksantatın film kalınlığı depolama sıcaklığıyla hemen hemen düz bir eğri çizmiş ve 164 nm den 236 nm lere çıkarak bu serideki en ince film olmuştur. Nikel katkılandığında 4 ppm de 300 nm kalınlıklarında film yine doygunluğa ulaşarak 150-200 nm arasına düşmüştür. Çinko katkılanmasıyla 200-300 nm arasında film kalınlığı değişmiştir. Birlikte katkılamada 4 ppm de nikelin katkılanması gibi davranırken 8 ppm de çinkonun katkılanması gibi özellik göstererek 150-270 nm civarlarında dolaşmıştır.

Nikel ksantatın otuz ve kırk derecede film kalınlığında pek fazla değişim gözlenmezken elli derecede 913 nm leri bulmıştır. Nikel katkılandığında 4 ppm de 1500 nm leri görürken doygunluğa ulaşıp 600 nm civarlarına kadar düşmüştür. Kobalt katkılandığında 1700 nm lerden başlayıp 900 nm civarında katkılama oranıyla değişmiştir. Birlikte katkılamalarda film kalınlığı oldukça düzensizlik görülmüştür. 200 nm ile 2000 nm arasında değişmiştir.

Demir ksantat filmleri de bakır ksantatta olduğu gibi film depolama sıcaklığı artışıyla kalınlığı 179 nm lerden başlayıp 258 nm lere kadar düz bir doğru çizme eğilimindeydi. Mangan katkılandığında 4 ppm e kadar 750 nm lere kadar çıkıp 400 nm lere kadar düşmüştür. Kobalt katkılandığında 6 ppm e kadar tırmanışı sürdürerek 700 nm lere kadar çıktıktan sonra 350 nm kadar film kalınlığı düşmüştür. Birlikte katkılamalarda ise film kalınlığı 400 ile 150 nm ler civarlarında gezinmiştir.

İletkenlik ölçümleri daha öncede belirtildiği gibi four point metoduyla yapılmıştır. Filmlerin ölçümlerinden önce taban malzemelerin filmsiz hallerinin öz dirençleri ölçülmüştür. Ticari cam $3{,}47\times10^5$ Ω·cm, polimetil metakrilat (Mika) $2{,}58\times10^5$ Ω·cm,

indiyum kalay oksit (ITO) 0,88 Ω·cm, n tipi silisyum (n-Si) 16,8 Ω·cm ; p tipi silisyum (p-Si) 49,3 Ω·cm olarak ölçülmüştür. Kobalt ksantat filmlerinin özdirenci depolama sıcaklığı ile artarak 22,5 Ω·cm den 75,9 Ω·cm ye çıkmıştır. Demir katkılandığında katkılama miktarıyla beraber özdirencin 50,0 Ω·cm leri geçtiği görülürken nikel katkılandığında 80,0 Ω·cm civarlarından 35,0 Ω·cm civarlarına düştüğü görülmüştür. Birlikte katkılamada ise 30,0 Ω·cm kadar düşmüştür. Nikelin direncinin düşük olması bu noktada anahtar rol oynamıştır. Farklı taban malzemeler üzerine üretilen kobalt ksantat en düşük özdirenci n-Si (44,9 Ω·cm) ve ITO da (51,0 Ω·cm) gösterirken en yüksek özdirenç p-Si (73,1 Ω·cm) üzerine yapılan kaplamalarda görülmüştür.

Bakır ksantatta film kalınlığıyla beraber özdirenç de çok fazla bir artış görülmemiş ve sırayla 17,4, 24,8, 24,0 Ω·cm değerlerini almıştır. Nikel ve çinko katkılanmasında film özdirençleri gayet düzgün ve birbirleriyle parelel bir şekilde 15,0 ila 35,0 Ω·cm civarlarında seyretmiştir. Farklı taban malzemeleri kullanıldığında en düşük özdirenç n-Si (18,0 Ω·cm) en yüksek direnç ise p-Si (24,8 Ω·cm) da gözlenmiştir.

Nikel ksantat filmleri özdirençlerde en yüksek değerleri almış ve film kalınlığının artışıyla 90,7 Ω·cm lere kadar çıkmıştır. Kobalt katkılanmasıyla 50-200 Ω·cm arasında, bakır katkılanmasıyla 40,0 Ω·cm civarlarından 140,0 Ω·cm civarlarında seyretmiştir. Farklı taban malzemeler üzerine 20-200 Ω·cm civarlarında seyretmiştir. n-Si, p-Si ve ITO üzerine yapılan kaplamalarda direnç çok fazla değişmezken PMM taban malzemesinde 74,5 Ω·cm olarak görülmüştür.

Demir ksantatın özdirenci de film kalınlığı ile çok fazla bir artış göstermemiştir. Depolama sıcaklığının artışıyla 23,5 Ω·cm den 38,5 Ω·cm ye yükselmiştir. Mangan ve kobalt katkılandığında sırasıyla 4 ppm mangan ve 6 ppm kobaltta direnç 70-80 Ω·cm leri gördükten sonra 15,0 ile 30,0 Ω·cm lere kadar düşmüştür. Birlikte katkılamalarda 10-20 Ω·cm arasında görülürken, farklı taban malzemelerde ise özdirenç en düşük p-Si (23,8 Ω·cm) ve en büyük özdirenç PMM (41,0 Ω·cm) ve ITO (42,0 Ω·cm) da görülmüştür.

Elde edilen tüm filmler için hesaplanan yasak enerji aralığı değerleri oldukça yüksek çıkmıştır. Bunun sebebi elde edilen filmlerin yapısında elektronegatif atomların bolluğundan kaynaklanmaktadır. Her ne kadar bazı nitrit ve oksitler farklı davransa da; küçük elektronegatif atomların yapıya katılmasıyla optik band aralığının artması bilinen bir durumdur. [90-91].

Güneş pillerinde, yüksek geçirgenliklerinden dolayı bakır, demir ve kobalt ksantat filmleri katkısız durumda pencere tabakası (geçirgen tabaka) olarak kullanılabileceği gibi düşük geçirgenliğinden dolayı nikel ksantat ince filmleri ise absorblayıcı tabaka olarak kullanılabilir.

Güneş pilleri için bakır, demir ve kobalt ksantat filmlerinin katkısız halleri yüksek geçirgenliklerinden dolayı üst taban malzeme, nikel ksantat ise düşük geçirgenliğinden dolayı alt taban malzeme olarak kullanılabilir.

- Yüksek kırılma indisine sahip malzemeler UV bölgede filtre olarak kullanılabiliyorlar: Demir ksantata 8 ppm Co katkılandığında (n: 4,5-5), 50 °C de nikel ksantat ve 6 ppm Cu katkılandığında (n: 3,5-4), 40 °C de bakır ksantat ve ona Zn katkılandığında (n: 3,5-4), 40 ^{o}C kobalt ksantat ve ona 8 ppm Fe ve Ni katkılandığında (3,5-4) ve cobalt ksantatın PMM üzerindeki filmleri (n ~ 6) bu amaçla kullanılabilir [92].
- Geçirgenliği yüksek olan malzemeler uzak IR de kullanılabiliyor: Demir ksantatın 40-50 °C de 4-5 saatte (% T~80), ITO üzerine kaplandığında (%T~80), Nikel ksantatın ITO üzerine kaplandığında (%T > 80), Bakır ksantatın ITO üzerine kaplandığında (% T > 90) bu alanda kullanılabilir [93].
- Dielektrik sabiti 5-10 civarında olan malzemeler de ses yansıtıcı ya da kapasitör olarak kullanılabiliyor: Cam üzerinde kobalt ksantat (ε: 9-10), 8 ppm Co ve Mn katkılanmış demir ksantat (ε: 4-5) bu malzemeler kullanılabilir [94].
- Yüksek yansıma özelliğine sahip malzemeler telekominasyonda kullanılabiliyorlar: Demir ksantatın 6 saat 50 °C de ve 6 ppm Co katkılandığında, Ticari cam üzerinde nikel ksantat (% R: 70-80) filmleri bu alanda kullanılabilir [95].
- Yüksek band aralığına ve yüksek geçirgenliğe sahip malzemeler piroelektrik sensörleri olarak kullanılabiliyor: Bakır, demir, nikel ve kobalt ksantat (Eg: 2.5-3.04 eV) filmleri de bu alanda kullanılabilir [96].
- Aynı zamanda yüksek geçirgenliğe sahip bakır ksantat filmleri güneş pillerinde üst taban malzemesi olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

1. Bube, R.H., 1960. Photoconductivity of Solids. Wiley, New York, 461 pp.

1. Bode, D.E., 1966. In: Physics of Thin Films. Vol. 2. Academic Press, New York and London, 315 pp.

2. Uda, H., Taniguchi, H., Yoshida, M., Yamashita, T., 1978. Polycrystalline Thin Film CdS/CdTe Solar Cells. **Japanese Journal of Applied Physics, 17**: 585-586.

3. Chu, T. L., Chu, S. S., Ferekides, C., Wu, C. Q., Britt, J., Wang, C., 1991. Cadmium zinc sulfide films and heterojunctions. **Journal of Applied Physics, 70** (12): 7608-7611.

5. Hodes, G., Albu-Yaron, A., Decker, F., Motisuke, P., 1987. Three-dimensional quantum-size effect in chemically deposited Cadmium selenide films. **Physical Review B, 36**: 4215-4221.

6. He, Y.B., Polity, A., Osterreicher, I., Pfisterer, D., Gregor, R., Meyer B. K., Hardt, M., 2001. Hall effect and surface characterization of Cu_2S and CuS films deposited by RF reactive sputtering. **Physica B, 308** (310): 1069-1072.

7. Cardoso, J., Gomez Daza, O., Ixtlilco, L., Nair, M. T. S., Nair P. K., 2001. Conductive copper sulfide thin films on polyimide foils. **Semiconductor Science and Technology, 16**: 123-127.

8. Nair, P.K., Cardoso, J., Gomez Daza, O., Nair, M. T. S., 2001. Polyethersulfone foils as stable transparent substrates for conductive copper sulfide thin film coatings. **Thin Solid Films, 401**: 243-250.

9. Johansson, J., Kostamo, J., Karppinen, M., Niinistö, L., 2001. Growth of conductive copper sulfide thin films by atomic layer deposition. **Journal of Materials Chemistry, 12**: 1022-1026.

10. Munce, C.G., Parker, G. K., Holt, S. A., Hope, G. A., 2007. A raman Spectro electrochemical investigation of chemical bath deposited Cu_xS thin films and their modification, **Colloids and Surfaces, 295** (1-3): 152-158.

11. Hodes, G., 2002. Chemical solution deposition of semiconductor films. Merker Dekker, Inc. New York, 381 pp.

11. Gao, H. J., Bian, Z. X. Chen, H. Y. Xue, Z. Q., Pang, S. J., 1997. A new type of organometallic system for high density data storage by scanning tunneling microscopy. **Chemical Physics Letters, 272** (5-6): 459-461.

12. Reyes, J. C. F. R., Teplyakov, A. V., 2007. Chemistry of Organometalic Compounds on Silicon: The First Step in Film Growth. **Chemistry - A European Journal, 13** (33): 9164-9176.

13. Grassi, M., Soares, D. A. W., de Queiroz, A. A. A., Bressiani, A. H. A., Bressiani, J. C., 2003. Organometallic chemical vapor deposition of compound semiconductors. **Materials Science and Engineering B 112**: 179–181.

15. Fischer, R. A., Weiβ, J., Rogge, W., 1998. Organometallic chemical vapour deposition of cobalt/indium thin films using the singlemolecule precursors $[(CO)_4Co]_aInR_{3-a}$ (R= $CH_2CH_2CH_2NMe_2$; a-1-3). **Polyhedron, 17** (7): 1203-1210.

16. Jeong, Y. M., Lee, J. K., Ha, S. C., Kim, S. H., 2009. Fabrication of cobalt-organic composite thin film via plasma-enhanced chemical vapor deposition for antibacterial applications. **Thin Solid Films, 517** (9): 2855–2858.

17. Musetha, P. L., 2006., The Use of Metal Complexes to Deposite Metals Calconide Thin Films and Nanoparticles, Doktora Tezi, University of Zululand, South Africa, 5-215 s.

18. Foster, L.S., 1929. The preperation of xanthates and other organic thiocarbonates, Utah Engineering Experiment Station 1, Technical paper, No: 1.

19. Gomez, I., 1916, Isoamyl xanthates**. Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química, 14**: 91-101.

20. Rosenstein, L., 1931. Xanthates and tertiary xanthates. Canadian Patent, 311, 334 and 335, May 11.

21. Keskyula, I.Y., 1930. Potassium and sodium xanthates. **Transaction of the State Institute for Applied Chemistry, 30**: 29-68.

21. Robertson, A., Richmond, Va., 1952. E. I. du Pont de Nemours & Company, Xanthation Process US Patent 2629715, Feb. 23.

22. Dyer, J., Phifer, L.H., Chester, W., 1971. FMC Corporation, Preparation of Xanthates, US Patent 3607865, Sept. 21.

23. Chia, C., Currah, J. E., Lusby G.R., 1975. Canadian Industries, Manufacture of Alkali Metal Xanthate, US Patent 3864374, Feb. 3.

25. Gleim, W. K. T., Bremanis, E., 1975. Universal Oil Products Company, Vanadyl Xanthates, US Patent 3867417, Feb. 18.

26. Burke, N. I., Bridgeford, D. J., Turbak, A. F., 1976. Tee-Pak Inc., Xanthate- Lewis Acid Complexes, US Patent 3994950, Nov. 30.

27. Scherm, A., Hummel, K., 1991. Merz & Co., GmbH & Co., Xanthate as Antitumor Agents, US Patent 4981869, Jan. 1.

28. Shaw, J. E., 1992. Philips Petroluem Company, Metot to Prepare Alkyl xanthates of Phenols, US Patent 5239104, Aug. 23.

29. Görgülü, A. O., 2001. 1-3-dikloropropan-2-ol'ün Tersiyer Amin Türevlerinden Ksantatların Sentezi ve Geçiş Metal Kompleksleri, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 75 pp.

30. Sheka, Z. A., Kriss, E. E., 1956. The formation of cobalt xanthate. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 1**: 586-597.

31. Korenman, I.M., Sheyanova, F.R. ve Ryabova, S.A., 1957. Determination of the composition of cobalt xanthate. **Zhurnal Neorganicheskoi Khimii 2**: 65-67.

31. Isovoranu, P. C., 1963. Spectrophotometric studies of the Fe(III) xanthate system. Analele Univ. C. I. Parhon Bucuresti **Ser. Stiint. Nat., 13** (1): 113-140.

32. Delepine, M., 1951. Action of potassium xanthates upon aluminium, gallium, and indium salts**. Annali di Chimimica Applicata 12** (6): 645-647.

33. Pilipenko, A. T., Gridschina, G. I., 1951. Composition of molybdenum xanthate. **Tr. Komis. P. O. Analit. Khim. Akad. Nauk. (USSR) Inst. Geokhim. Analit. Khim., 3**: 178-187.

35. Yumasaki, T., Nanjo, M., 1966. A poloragrofic study of the reaction between a xanthate and cadmium ion. Chem. Ind.(London) 1530-1531.

36. Nanjo, M., Yamasaki, T., 1967. Spektroscopic studies of reaction of potassium ethyl xanthate with cadmium ion. Chem. Ind.(London), 1454-1455.

37. Anderson, J. R. A., 1950. The preperation and proporties of tallcus alkyl xanthate. **Royal Australian Chemical Institute Journal and Proceedings, 17**: 249-252.

38. Sutton, G. J., 1950. Indium alkyl xanthate, **Royal Australian Chemical Institute Journal and Proceedings, 17:** 254-259.

39. Sutton, G.J., 1951. Chemistry of some thallium(III) complexes. **Australian Journal of Science Research, 4**: 654-658.

40. Kasap, S., Capper, P., 2006. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials, Springer, 19-76 pp.

41. Blood, P., Orton, J. W., 1991. The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States, Academic Press, London, 734 pp.

41. Thornton, S. T., Rex, A., 1992. Modern Physics for Scientists and Engineers, Saunders College Publishing, USA, 84-192 pp.

42. UV-Visible Spectroscopy, Missigian State University, **http://www1.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UVVis/uvspec.** htm#uv1, January, 2010.

43. Lambert-Beer Yasası, **http://www.e-kimya.com/lambert-beer-yasasi.html**, January, 2010.

45. Alpert N. L., Keiser W. E., Szymanski H. A., 1970. Theory and practice of Infrared Spectroscopy Plenum Press, New York, 1-380 pp.

46. Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E., 1990. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York, 335-342 pp.

47. Fourier Transform Infrared Spectrometer, Nicolet Instruments Corporation, USA, **http://www.rsic.iitb.ac.in/Ftir.html**, January, 2010.

48. McMullan D, **"Scanning Electron Microscopy, 1928 - 1965"**. 51st Annual Meeting of the Microscopy Society of America. Cincinnati, OH. **http://www.g.eng.cam.ac.uk/125/achievements/mcmullan/mcm.htm,** January, 2010.

49. Electron Microscope, Wikipedia, USA, **http://en.wikipedia.org/wiki/Electron_microscope,** January, 2011.

50. Wikimedia Commons, Funktionsprinzip REM.gif, **http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Funktionsprinzip_REM.gif** October, 2010.

51. Esat, B., Fatih Üniversitesi, Nükleer Manyetik Rezonans Ders Notları **http://www.fatih.edu.tr/~besat/Teaching/Kim%20208/b9/NMR.pdf**, 01.05.2011.

51. Karacan, M., Gazi Üniversitesi, Enstürimantel Analiz Ders Notları, **w2.gazi.edu.tr/web/mkaracan/.../NMR%20spektroskopisi.ppt,** 01.05.2011.

52. Ruffle J. A., Knighton, G. J., Spencer, E .Y., 1952. Process for the production of sodium isopropyl xanthate, Canadian Intellectual Property Office, CA 489807, January 20.

53. Wilhelm, H., 1935. Process for preparing xanthates, United States Patent Office, 2024925, December 17.

55. Wilhelm, H., Ramage, W. D., Bender, H., 1935. Preparing of making xanthates. United States Patent Office, 2024924, December 17.

56. McCool, J. C., 1953. Method of preparing alkali metal xanthates. United States Patent Office, 2678939, May 18.

57. Wilhelm, H., 1929. Process of manufacturing sodium xanthates. United States Patent Office, 1701264, November 28.

58. Su, T. S., Chang, Y. K., Chang, J. E., Ko, M. S., Chen, Y. H., 2006. Stability prediction of the xanthate-stabilized $Zn(OH)_2$ and $Cu(OH)_2$ sludge in simulated landfill environment. **Environmental Informatics Archives, 4**: 50-55.

59. Bryson A.W., Dardis K.A., 1980. Treatment of dilute metal effluents in an electrolytic precipitator, **Water SA, 6** (1): 85-87.

60. Trudgett M., 2005. The Ultra-Trace Level Analysis of Xanthates by High Performance Liquid Chromatography, PhD. Thesis, University of Western Sydney, 1-158 pp.

61. Lin, C. Y. W., Nakaruk, A., Sorrell, C. C., 2011. Mn-doped titania thin films prepared by spin coating. **Progress in Organic Coatings, 74** (4): 645-647.

61. Kumar, S., Kumar, R., Singh D. P., 2009. Swift heavy ion induced modifications in cobalt doped ZnO thin films Structural and optical studies. **Applied Surface Science, 255** (18): 8014–8018.

62. Deshpande, M. P., Parmar, M. N., Pandya, N. N., Bhatt, S. V., Chaki, S., 2011. Band Gap Determination of Copper Doped Tungsten Diselenide Single Crystals by Optical Absorption Method, **American Journal of Materials Science 1**(2): 149-152.

63. Farag, A. A. M., Cavaş, M., Yakuphanoğlu, F., Amanullah, F. M., 2011. Photoluminescence and optical properties of nanostructure Ni doped ZnO thin films prepared by sol–gel spin coating technique, **Journal of Alloys and Compounds, 509** (30) 7900– 7908.

65. Xu, L., Li, X., 2010. Influence of Fe-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method, **Journal of Crystal Growth 312**: 851–855.

66. Erdik, E., Obalı, M., Yüksekışık, N., Öktemer, A., Pekel, T., 2007. Denel Organik Kimya, Gazi Kitapevi, 3. Baskı, Ankara, Ocak, 1226 s.

67. Zelmon, D. E., Gebeyehu, Z., Tomlin, D., Cooper, T. M., 1998. Investigation of Transition Metal-Xanthate Complexes for Nonlinear Optical Applications. **Materials Research Society, 519**: 395-400.

68. Zohir, N., Bouhenguel, M., Djebaili, A. E., 2009. Synthesis and Structural Characterization of Xanthate (KEX) in Sight of Their Utilization in the Processes of Sulphides Flotation, **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, 8 (6): 469-477.

69. Shankaranarayana, M. L., Patel, C. C., 1961. Infrared Spectra and The Structures of Xanthates and Dixanthogens, **Canandian Journal of Chemistry, 39**: 1633-1637.

70. Fornasiero, D., Montalti, M., Ralston, J., 1995. Kinetics of Adsorption of Ethyl Xanthate on Pyrrhotite: In Situ UV and Infrared Spectroscopic Studies, **Journal of Colloid and Interface Science, 172**: 467-478.

71. Watt, G. W., McCormick, B. J., 1965. The Infrared Spectra and Structure of Transition Metal Xanthate, **Spectrochimica Acta, 21**: 753-761.

71. Mathai, T. U., 2010. Existence of One-electron Redux Process ond Formation of Polymeric Copper(]) Complexes, Chapter 3, 54-89.

http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/365/10/10_chapter2.pdf

72. Cristol, S. J., Seapy, D. G., 1981. New Procedure for the Transformation of Alcohols to Alkyl Halides via Xanthate Esters and Free-Radical Intermediates, **Journal of Organic Chemistry, 47**: 132-136.

73. Ivanov, A. V., 2003. Copper(II) and Nickel(II) Alkylxanthate Complexes (R = C2H5, *i*-C3H7, *i*-C4H9, *s*-C4H9, and C5H11): EPR and Solid-State ^{13}C CP/MAS NMR Studies, **Russian Journal of Coordination Chemistry, 30** (7): 480–485.

75. Taş, H., 2002. Coordination Polimerization of Cyclic Ethers by Metal Xanthates and Carbamates, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Bölümü, Ankara, 23-47 s.

76. Haiduc, I., Semeniuc, R. F., Campian, M., Kravtsov, V. C., Simonov, Y. A., Lipkowski, J., 2002. The reaction of nickel(II) xanthates with tetraphenyldiphosphinoethane (dppe) revisited. Formation and crystal structures of $Ni_3S_2(S_2COR)_2$(dppe) (R_ Me, Et; dppe_ $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) at room temperature and of $Ni(S_2CO)$(dppe) at 150 K. **Polyhedron, 22**, 2895-2900.

77. Lewis, D. F., Lippard, S. J., Zubieta, J. A., 1971. Synthesis and Study of Monomeric and Sulfur-Bridged Dimeric Cobalt (III) Thioxanthate Complexes and Their Relationship to Sulfur-Bridged Iron (III) Dimers. **Journal of the American Chemical Society, 94** (5): 1563-1575.

78. Xu, K., Ding, W., Chen, Y., 2003. Structure and spectral properties of (*O*-cyclohexyldithiocarbonatio-*S*,*S*_) bis(triphesnylphosphine) copper(I) complex. **Journal of Chemical Crystallography, 34** (10): 665-668.

79. Lokhande, C. D., Patil, P. S., Tricutsch, H., Ennaoui, A., 1998. ZnSe thin films by chemical bath deposition method. **Solar Energy Materials & Solar Cells, 55** (4) 379-392.

80. Dutta, D. P., Sharma, G., Gopalakrishnan, I. K., 2008. Single molecular precursor route to nanocrystalline Jaipurite: Synthesis, characterization and magnetic property, **Materials Letters, 62** (8-9): 1275-1278.

81. Chang, Y. K., Leu, M.H., Chang, J. E., Lin, T. F., Chiang, L. C., Shih, P. H., Chen, T. C., 2007. Combined Two-Stage Xanthate Processes for the Treatment of Copper-Containing Wastewater. **Engineering in Life Sciences, 7** (1): 75–80.

81. Hill, M. S., 2008. Pyridine Adducts of Nickel(II) Xanthates as Single-Source Precursors for the Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition of Nickel Sulfide, **Chemistry Materials, 20**: 6157–6161.

82. Lim, J. W., Mimura, K., Isshiki, M., 2002. Thickness dependence of resistivity for Cu films deposited by ion beam deposition. **Applied Surface Science, 217** (1): 95–99.

83. Sengupta, S., Wilke, I., Dutta, P. S., 2009. Ultrafast carrier mobilities in high-resistivity iron-doped Ga0.69In0.31As photoconducting antennas, **Applied Physics Letters 95**(21): 211102 (1-3).

85. Singh, S., Rama, N., Rao, M. S. R., 2006. Influence of d-d transition bands on electrical resistivity in Ni doped polycrystalline ZnO, **Applied Physics Letters 88**(22): 222111 (1-3).

86. Jiang, Y., Sun, W., Xu, B., Yan, M., Bahlawane, N., 2011. Unusual enhancement in electrical conductivity of tin oxide thin films with zinc doping, **Phys. Chem. Chem. Phys., 13**: 5760-5762.

87. Yang, M., Shi, Z., Feng J., Pu, H., Li, G., Zhou, J., Zhang, Q., 2011. Copper doped nickel oxide transparent p-type conductive thin films deposited by pulsed plasma deposition, **Thin Solid Films 519**: 3021–3025.

88. Bogle, K. A., Bachhav, M. N., Deo, M. S., Valanoor, N., Ogale, S. B., 2009. Enhanced nonvolatile resistive switching in dilutely cobalt doped TiO2, **Appl. Phys. Lett. 95**: 203502 (1-3)

89. Paunović, N., Popović, Z. V., Cantarero, A., Sapina, F., 2008. Influence of Mn Site Doping on Electrical Resistivity of Polycrystalline La1-yAyMn1-xBxO3 (A=Ba, Sr; B=Cu, Cr, Co) Manganites, **Science of Sintering 40**: 55-61.

90. Kostić, R., Romčević, M., Romčević, N.,Klopotowski, L., Kossut, J., Kuljanin-Jakovljević, J., Čomor, M. I., Nedeljkovic, J. M., 2008. Photoluminescence and far-infrared spectroscopy of PbS quantum dots – Polyvinyl alcohol nanocomposite. **Optical Materials, 30:** 1177–1181.

91. Cottey, A. A., 1971. Band theory of the quantum size effect for a simple model. **Journal of Physics C: Solid State Physics 4:** 1734-1736.

91.Nussbaumer, R.J., Caseri, W.R., Smith, P., Tervoort, T., 2002. Polymer-TiO2 Nanocomposites: A Route Towards Visually Transparent Broadband UV Filters and High Refractive Index Materials, **Macromolecular Materials and Engineering, 288** (1): 44-49.

92.Plyler, E.K., Blaine, L.R., 1959. Transmittance of Materials In the Far Infrared**, JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards-C, 64** (1): 55-56.

93.Negas, T., Yeager, G., Bell, S., Coates, N., Minis, I., 1992. $BaTi_4O_9/Ba_2Ti_9O_{20}$ – Based Ceramics Resurrected for Modern Microwave Applications, **American Ceramic Society Bulletin, 72** (1): 80–89.

95.Convertino, A., Capobianchi, A., Valentini, A., Cirillo, E.N.M., 2002. A New Approach to Organic Solvent Detection: High-Reflectivity Bragg Reflectors Based on a Gold Nanoparticle/Teflon-like Composite Material, **Advanced Materials, 15** (3): 1103-1105.

96.Hsiao, C.C., Huang, K.Y., Hu, Y.C., 2008. Fabrication of a ZnO Pyroelectric Sensor, **Sensors, 8**: 185-191.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: İshak Afşin KARİPER
Uyruğu: Türkiye (TC)
Doğum Tarihi ve Yeri: 18 Haziran 1981, SİVAS
Medeni Durumu: Bekâr
Tel: +90 352 437 32 06
Fax: +90 352 437 88 34
email: akariper@gmail.com
Yazışma Adresi: Erciyes Üniversitesi Eğitim Fakültesi 38039, KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	EÜ Fen Bilimler Enstitüsü	2008
Lisans	EÜ Fen Edebiyat Fakültesi	2005
Lise	Kongre Lisesi, Sivas	2000

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2005- Halen	Erciyes Üniversitesi Eğitim Fakültesi	Araştırma Görevlisi

YABANCI DİL

İngilizce

YAYINLAR

1. Kariper İ., Güneri E., "Optical Properties Of Amorphous CuS Thin Films Deposited Chemically At Different Ph Values", Journal of Alloys and Compounds, vol.516, pp.20-26, 2012

2. Kariper İ., Güneri E., "Characterization Of High Quality Chalcogenide Thin Film Fabricated By Chemical Bath Deposition ", Electronıc Materıals Letters , vol.1, pp.1-5, 2012

3. Kariper İ., Gümüş C., Güneri E., Göde F., "Preparation And The Effect Of Ph On The Structural, Optical And Electrical Properties Of Cds Thin Films", Chalcogenide Letters, vol.12, pp.11-16, 2012

4. Kariper İ., Gümüş C., Güneri E., Göde F., "Influence Of Thermal Annealing Treatment On The Structural, Optical And Electrical Properties Of Amorphous Zns Thin Films,", Journal of Physics: Conference Series , vol.326, pp.012020, 2011

5. Kariper İ., Akarsu B., ""Utilizing Pre-Laboratory Preparation Period (Ppp) To Enhance Scientific Understanding"", Pacific-Asian Education, vol.2, no.1, pp.11-16, 2011

6. Kariper İ., Güneri E., Özpozan T., Göde F., Gümüş C., "The Structural, Electrical And Optical Properties Of Cds Thin Films As A Function Of Ph", Mat. Chem. Phy., vol.129, pp.183-188, 2011

7. Kariper İ., Soylak M., "Selective Preconcentration/Separation Of Copper(II), Iron(III), And Lead(II) As Their N '-Benzoyl-N,N-Diisobutylthiourea Chelates On Amberlite Xad-16 Resin,", J. AOAC INT., vol.93, pp.720-724, 2010