

**SILAR YÖNTEMİ KULLANILARAK ELDE
EDİLEN KURŞUN SÜLFÜR FİLMLEİN BAZI
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ**

**Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı**

Sevil ÇEVİK

**Danışman:
Doç. Dr. Fatma GÖDE**

**Temmuz, 2013
BURDUR**

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL ve YÖNTEM	5
2.1. X-ışınlarının Oluşumu	5
2.2. X-ışını Kırınımı	6
2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	9
2.3.1. SEM'in Yapısı ve Görüntü Oluşumu	10
2.4. EDX Analizleri	12
2.5. Soğurma	13
2.5.1. Temel Soğurma Olayı	19
2.5.2. Direkt Bant Geçişi	20
2.5.3. İndirekt Bant Geçişi	22
2.6. PbS İnce Filmlerin Elde Edilmesi	23
2.6.1. Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu (SILAR) Yöntemi	23
2.6.2. Cam Alttabanların Hazırlanması	26
2.6.3. Çözelti hazırlanması	27
2.6.4. SILAR Yöntemi Kullanılarak Deneylerin Yapılışı	27
2.6.5. Elde Edilen PbS Filmlerin Kalınlıklarının Hesaplanması	30
2.6.6. Kimyasal Reaksiyon	30

3. ARAŒTIRMA BULGULARI	32
3.1. PbS Yarı İletken İnce Filmlerin X-ışını Kırınım Desenleri	32
3.2. PbS Filmlerin SEM Görüntüleri ve EDX Analizleri	44
3.3. PbS Yarı İletken Filmlerin Optik Özellikleri	52
4. TARTIŒMA ve SONUÇ	75
5. KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŒ	83

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SILAR YÖNTEMİ KULLANILARAK ELDE EDİLEN KURŞUN SÜLFÜR FİLMLEİNİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Sevil ÇEVİK
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Bu çalışmada, PbS yarı iletken ince filmleri Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu (SILAR) yöntemi kullanılarak cam alttabanlar üzerine oda sıcaklığında elde edilmiştir. Filmlerin elde edilmesinde Pb^{+2} çözeltisinin derişimi, SILAR döngü sayısı ve Pb^{+2} çözeltisinin pH değeri değiştirilmiştir. Elde edilen filmlerin kalınlıkları tartım yöntemi (WDM) kullanılarak 397 - 822 nm arasında hesaplanmıştır. X-ışını kırınım desenlerinden elde edilen filmlerin kaya tuzu yapısında (NaCl) oldukları saptanmıştır. SEM görüntüleri PbS filmlerin küresel parçacıklardan oluştuğunu göstermiştir. Elde edilen filmlerin direkt bant geçişine sahip olduğu ve yasak enerji aralığının (E_g), 1,48 - 2,84 eV arasında değiştii belirlenmiştir. Elde edilen filmlerin kırılma indisi (n), 2,70 - 9,12 arasında değişmiştir. Ayrıca soğurma, geçirgenlik ve yansıma eğrileri kullanılarak elde edilen PbS filmlerin optik parametrelerinden sönüm katsayıları (k), dielektrik sabitinin reel (ϵ_1) ve sanal (ϵ_2) kısımları hesaplanmıştır. Sönüm katsayısı değeri 0,69 - 1,37 arasında değişirken dielektrik sabitinin reel kısmı 5,72 - 81,45 arasında ve sanal kısmı ise 4,40 - 24,05 arasında değişmiştir.

Anahtar Kelimeler: PbS, İnce Filmler, SILAR, XRD, Optik Özellikler

Danışman: Doç. Dr. Fatma GÖDE, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 0163-YL-13 no'lu projeden desteklenmiştir.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

SOME PHYSICAL PROPERTIES OF LEAD SULFIDE FILMS DEPOSITED BY SILAR METHOD

Sevil ÇEVİK
Mehmet Akif Ersoy University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

In this study, PbS semiconductor thin films have been produced on glass substrates by using Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) technique at room temperature. In order to obtain the films, concentration of lead precursor (Pb^{2+}), SILAR dipping cycle and pH of the lead precursor have been changed. The thicknesses of the films have been calculated between 397 and 822 nm by using the weight difference method (WDM). X-ray diffraction spectra of the films have shown that PbS films are rock-salt (NaCl) in structure. SEM micrographs of PbS films show that spherical particles are formed. PbS films have been determined to have direct band gap characteristics and it is observed that the band gap value (E_g) changes from 1,48 eV to 2,84 eV. Obtained films have refractive index (n) values in the range 2,70 - 9,12. From the absorption and transmission curves, the optical parameters of the PbS films such as extinction coefficient (k) real (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) parts of dielectric constant were also evaluated. Extinction coefficient value has changed between 0,69 and 1,37 while the real and imaginary parts of dielectric constant have changed in the range 5,72 - 81,45 and 4,40 - 24,05, respectively.

Keywords: PbS, Thin Films, SILAR, XRD, Optical Properties

Advisor: Assoc. Doç. Dr. Fatma GÖDE, Mehmet Akif Ersoy University, Institute of Science, Department of Physics

The present M.Sc. thesis was supported by Management Unit of Scientific Research Projects of Mehmet Akif Ersoy University under the project no of 0163-YL-13.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde beni yönlendiren, bilimsel katkılarını ve tecrübelerini benimle paylaşan sayın hocam Doç. Dr. Fatma Göde'ye en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım. X-ışınları kırınım desenlerinin analizinde yardımcı olan Erciyes Üniversitesi Eğitim Fakültesi İlköğretim Bölümünden Öğr. Gör. Dr. Emine Güneri'ye teşekkür ederim. Ayrıca, çalışmam süresince gösterdiği sabır ve verdiği sonsuz destek için eşim Ömer'e ve bir tanecik oğlum Kemal'e çok teşekkür ederim. Ayrıca bugünlere gelmemde emeği ve katkısı olan çok değerli anneme ve babama teşekkür ederim.

Son olarak, bu çalışma Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 0163-YL-13). Bu sebepten dolayı Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna ayrıca teşekkürü borç bilirim.

Sevil ÇEVİK
BURDUR, 2013

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. X-ışını tüpü	5
Şekil 2.2. X-ışınlarının oluşması	6
Şekil 2.3. X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğratılması	8
Şekil 2.4. X-ışını spektrometresi (Cullity, 1978)	9
Şekil 2.5. Taramalı elektron mikroskopunun şekli	10
Şekil 2.6. SEM’de görüntü oluşumu	11
Şekil 2.7. İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi (Pankove, 1971)	17
Şekil 2.8. Yarı iletkende temel soğurma spektrumu	19
Şekil 2.9. Direkt bant geçişi	20
Şekil 2.10. (a) Bir yarı iletkende indirekt vadiler arası indirekt bant geçişi	
(b) Direkt bantlarda bir E_{ilk} ilk enerji seviyesinden iletim	
bandına mümkün indirekt bant	
geçişlerinden dördü (Pankove, 1971)	22
Şekil 2.11. SILAR yönteminin deneysel gösterimi (Pawar ve diğ., 2011)	25
Şekil 3.1. Deneysel 1’in hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında	
elde edilen PbS ince filmlerine ait x-ışını	
kırınım desenleri (a) 0,01 M, (b) 0,02 M ve (c) 0,03 M	33
Şekil 3.2. Deneysel 1’in hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında	
elde edilen PbS ince filmlerine ait x-ışını kırınım	
desenleri (a) 0,04 M, (b) 0,05 M ve (c) 0,06 M	34
Şekil 3.3. Deneysel 2’nin hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında	
elde edilen PbS ince filmlerine ait x-ışını kırınım	
desenleri (a) 0,01 M, (b) 0,02 M ve (c) 0,03 M	37
Şekil 3.4. Deneysel 2’nin hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında	
elde edilen PbS ince filmlerine ait x-ışını kırınım	
desenleri (a) 0,04 M, (b) 0,05 M ve (c) 0,06 M.	38

Şekil 3.5.	Deney 3'ün hazırlama şartlarında farklı döngü sayılarında..... elde edilen PbS ince filmlerine ait x-ışını	
	kırınım desenleri (a) 15 kez, (b) 20 kez ve (c) 30 kez..	40
Şekil 3.6.	Deney 4'ün hazırlama şartlarında kurşunun farklı pH değerlerinde..... elde edilen PbS ince filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri.....	
	(a) pH = 10,32; (b) pH = 10,50 ve (c) pH = 11,25.....	42
Şekil 3.7.	Deney 1'in hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında	
	elde edilen PbS ince filmlerine ait SEM görüntüleri	
	ve EDX analizleri (a) 0,01 M, (b) 0,02 M ve (c) 0,03 M.....	46
Şekil 3.8.	Deney 1'in hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında	
	elde edilen PbS ince filmlerine ait SEM görüntüleri	
	ve EDX analizleri (a) 0,04 M, (b) 0,05 M ve (c) 0,06 M.....	47
Şekil 3.9.	Deney 3'ün hazırlama şartlarında farklı daldırma sayılarında.....	
	elde edilen PbS ince filmlerine ait SEM görüntüleri	
	ve EDX analizleri (a) 15 kez, (b) 20 kez ve (c) 30 kez.....	49
Şekil 3.10.	Deney 4'ün hazırlama şartlarında kurşun çözeltisinin.....	
	pH değerleri değiştirilerek elde edilen PbS ince filmlerine	
	ait SEM görüntüleri ve EDX analizleri.....	
	(a) pH = 10,32; (b) pH = 10,50 ve (c) pH = 11,25	51
Şekil 3.11.	Deney 1'in hazırlama şartlarında farklı kurşun	
	konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait	
	(a) geçirgenlik, (b) soğurma ve (c) yansıma spektrumları.....	53
Şekil 3.12.	Deney 1'in hazırlama şartlarında farklı kurşun	
	konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine	
	ait $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre grafikleri	55
Şekil 3.13.	Deney 1'in hazırlama şartlarında farklı kurşun	
	konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine	
	ait kırılma indisinin dalga boyuna göre değişim grafiği	56
Şekil 3.14.	Deney 1'in hazırlama şartlarında farklı kurşun	
	konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine	
	ait sönüm katsayısının dalgaboyuna göre değişim grafiği.....	57

Şekil 3.15. Deneý 1'in hazırlama şartlarında farklı kurşun	
konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait (a) reel.....	
ve (b) sanal dielektrik sabitlerinin dalgaboyuna göre değişimleri	58
Şekil 3.16. Deneý 2'nin hazırlama şartlarında farklı kurşun	
konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine	
ait (a) geçirgenlik ve (b) soğurma spektrumları.....	59
Şekil 3.17. Deneý 2'nin hazırlama şartlarında farklı kurşun	
konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince.....	
filmlerine ait yansıma spektrumları	60
Şekil 3.18. Deneý 2'nin hazırlama şartlarında farklı kurşun	
konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine	
ait $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre grafikleri	61
Şekil 3.19. Deneý 2'nin hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında	
elde edilen PbS ince filmlerine ait (a) kırılma indisi	
ve (b) sönüm katsayısının dalgaboyuna göre değişimleri	62
Şekil 3.20. Deneý 2'nin hazırlama şartlarında farklı kurşun	
konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine	
ait reel dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişim grafiği.....	63
Şekil 3.21. Deneý 2'nin hazırlama şartlarında farklı kurşun	
konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait sanal.....	
dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişim grafiği.....	64
Şekil 3.22. Deneý 3'ün hazırlama şartlarında farklı döngü sayılarında.....	
elde edilen PbS ince filmlerine ait (a) geçirgenlik, (b) soğurma	
ve (c) yansıma spektrumları.....	65
Şekil 3.23. Deneý 3'ün hazırlama şartlarında farklı döngü sayılarında.....	
elde edilen PbS ince filmlerine ait $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton	
enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre grafikleri (a) 15, (b) 20 ve (c) 30 kez döngü	66
Şekil 3.24. Deneý 3'ün hazırlama şartlarında farklı döngü	
sayılarında elde edilen PbS ince filmlerine.....	
ait kırılma indisinin dalgaboyuna göre değişim grafiği	67
Şekil 3.25. Deneý 3'ün hazırlama şartlarında farklı döngü	
sayılarında elde edilen PbS ince filmlerine.....	

ait sönüm katsayısının dalgaboyuna göre değişim grafiği.....	68
Şekil 3.26. Deney 3'ün hazırlama şartlarında farklı döngü sayılarında.....	
elde edilen PbS ince filmlerine ait (a) reel ve	
(b) sanal dielektrik sabitlerinin dalgaboyuna göre değişimleri.....	69
Şekil 3.27. Deney 4'ün hazırlama şartlarında kurşun çözeltisinin pH.....	
değerleri değiştirilerek elde edilen PbS ince filmlerine ait	
(a) geçirgenlik, (b) soğurma ve (c) yansıma spektrumları.....	70
Şekil 3.28. Deney 4'ün hazırlama şartlarında kurşun çözeltisinin pH.....	
değerleri değiştirilerek elde edilen PbS ince filmlerine ait	
$(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $(h\nu)$ 'ye göre grafikleri.....	71
Şekil 3.29. Deney 4'ün hazırlama şartlarında kurşun çözeltisinin pH.....	
değerleri değiştirilerek elde edilen PbS ince filmlerine	
ait (a) kırılma indisi ve (b) sönüm katsayısının	
dalga boyuna göre değişimleri	72
Şekil 3.30. Deney 4'ün hazırlama şartlarında kurşun çözeltisinin pH.....	
değerleri değiştirilerek elde edilen PbS ince filmlerine	
ait reel dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişim grafiği.....	73
Şekil 3.31. Deney 4'ün hazırlama şartlarında kurşun çözeltisinin pH.....	
değerleri değiştirilerek elde edilen PbS ince filmlerine ait	
sanal dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişim grafiği	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Deney 1 sonucunda elde edilen PbS filmlerin hazırlama koşulları.....	28
Çizelge 2.2. Deney 3 sonucunda elde edilen PbS filmlerin hazırlama koşulları.....	29
Çizelge 2.3. Deney 4 sonucunda elde edilen PbS filmlerin hazırlama koşulları.....	29
Çizelge 3.1. Deney 1'in hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait gözlenen ve standart Bragg açısı (2θ) ve düzlemlere arası mesafe (d) ile birlikte hesaplanan tane boyutları (D),..... yarı pik genişlikleri (FWHM) ve örgü sabitleri (a).	35
Çizelge 3.2. Deney 1'in hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait (hkl) düzlemleri, tercihli yönelimler (P) ile gözlenen ve standart şiddet değerleri.....	36
Çizelge 3.3. Deney 2'nin hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince..... filmlerine ait gözlenen ve standart Bragg açısı (2θ) ve..... düzlemlere arası mesafe (d) ile birlikte hesaplanan tane boyutları (D), yarı pik genişlikleri (FWHM) ve örgü sabitleri (a).....	39
Çizelge 3.4. Deney 3'ün hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait gözlenen ve standart 2θ ve d ile..... birlikte hesaplanan D ve FWHM değerleri	41
Çizelge 3.5. Deney 3'ün hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince..... filmlere ait (hkl) düzlemleri, tercihli yönelimler (P)..... gözlenen ve standart şiddet değerleri.	41
Çizelge 3.6. Deney 4'ün hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait gözlenen ve standart 2θ ve..... d ile birlikte hesaplanan D ve FWHM değerleri	43
Çizelge 3.7. Deney 4'ün hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait (hkl) düzlemleri, tercihli..... yönelimler (P), gözlenen ve standart şiddet değerleri.	44

Çizelge 3.8.	Deney 1'in hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait % S, % Pb, S/Pb oranları ve (200) düzlemine ait tane boyutları.....	45
Çizelge 3.9.	Deney 3'ün hazırlama şartlarında farklı daldırma sürelerinde elde edilen PbS ince filmlerine ait % S, % Pb, S/Pb oranları ile tane boyutları	48
Çizelge 3.10.	Deney 4'ün hazırlama şartlarında farklı pH..... değerlerinde elde edilen PbS ince filmlerine ait % S, % Pb, S/Pb oranları ile tane boyutları.....	50
Çizelge 3.11.	Deney 1'in hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince..... Filmlerine ait kalınlıklar, yasak enerji aralıkları, kırılma indisleri, sönüm katsayıları, reel ve sanal dielektrik sabitleri ($\lambda = 600$ nm)	54
Çizelge 3.12.	Deney 2'nin hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait kalınlıklar, yasak enerji aralıkları, kırılma indisleri, sönüm katsayıları, reel ve sanal dielektrik sabitleri ($\lambda = 600$ nm).....	60
Çizelge 3.13.	Deney 3'ün hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince..... filmlerine ait kalınlıklar, yasak enerji aralıkları, kırılma indisleri, sönüm katsayıları, reel ve sanal dielektrik sabitleri ($\lambda = 600$ nm)	67
Çizelge 3.14.	Deney 4'ün hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince..... filmlerine ait kalınlıklar, yasak enerji aralıkları, kırılma indisleri, sönüm katsayıları, reel ve sanal dielektrik sabitleri ($\lambda = 600$ nm)	72

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	Soğurma
a	Örgü parametresi
c	Işık hızı
D	Ortalama parçacık boyutu
d	Kristal düzlemleri arası uzaklık
E_c	İletim bandı enerji seviyesi
EDX	Enerji dağılımı x-ışınları
E_F	Fonon enerjisi
E_g	Yasak enerji aralığı
E_v	Valans bandı enerji seviyesi
e	Temel yük
FWHM	Yansıma düzlemine ait pikin radyan cinsinden yarı pik genişliği
f(E)	Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu
h	Planck sabiti $\hbar = h/2\pi$
(hkl)	Kristal düzlemi
k	Sönüm katsayısı
m_e[*]	İletim bandındaki elektronların etkin kütlesi
m_h[*]	Valans bandındaki hollerin etkin kütlesi
n	Kırılma indisi
PbS	Kurşun sülfür
R	Yansıma

S	Cam tabanın yüzey alanı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SILAR	Sıralı iyonik tabaka adsorpsiyonu ve reaksiyonu
T	Geçirgenlik
t	Film kalınlığı
XRD	X-ışınları kırınımı
α	Lineer soğurma katsayısı
θ	Bragg açısı
λ	Gelen fotonun dalgaboyu
ν	Işığın frekansı
Δm	Filmin kütlesi
ρ_f	Filmin yoğunluğu
ϵ_1	Dielektrik sabitinin reel kısmı
ϵ_2	Dielektrik sabitinin sanal kısmı

1. GİRİŞ

Bilim ve teknoloji alanındaki gelişmeler, yeni malzemelerin geliştirilmesi için oldukça önemlidir. Malzeme alanındaki yenilikler ve keşifler, yüksek kalitede malzemelerin üretilmesine odaklanmaktadır. Malzeme özelliklerini ve performansını belirleyen parametreler arasında, yalnızca bileşim değil, uygun üretim yöntemleri ile yapı ve/veya mikro yapının kontrolü de yer almaktadır. Teknolojik uygulamalarda yarı iletkenlerin önemi oldukça büyüktür. Elektronik ve bilgisayar teknolojisindeki ilerlemeler, yarıiletkenlerin özelliklerinin daha iyi bilinmesi ile mümkün olmuş ve böylece teknolojik gelişmeler hız kazanmıştır. İnce filmler, hacimli malzemelerin yüzeyine kaplandığında onlara tek başına sağlayamadıkları birçok özellik kattıklarından dolayı optik, elektronik, manyetik, kimyasal ve mekanik alanlarını ilgilendiren endüstrilerde ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca çok katmanlı üretildiklerinde hacim özelliklerinden tamamen farklı bir şekilde, yeni malzemeler gibi davrandıklarından elektronik devre elemanları olarak da kullanılabilirler. Son yirmi yılda çeşitli yöntemlerle elde edilen yarı iletken ince filmler, katıların yapısı ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişkiyi araştırmada, entegre devreler, optik ile ilgili aletler, anahtarlama ve manyetik bilgi depolayan aletler gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Başta güneş enerjisi sistemleri olmak üzere, elektronik ve optoelektronik devre elemanlarında kullanılan yarı iletken ince filmlerin optik, elektrik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi teknoloji açısından büyük önem arz etmektedir.

Güneş pillerinde absorplayıcı tabaka olarak kullanılabilen PbS IV-VI yarı iletken grubundadır. IV. grup elementi olan Pb'nin atom numarası 82 olup elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$ şeklinde verilmektedir. VI. grup elementi olan S ise atom numarası 16 olup elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ olarak verilmektedir. Şimdiye kadar yapılmış olan çalışmalarda PbS'nin diğer IV-VI yarı iletkenlerle karşılaştırıldığında sıcaklık ve bant aralığı değişimlerine çok daha fazla tepki verdiği gözlenmiştir. Ayrıca Si gibi diğer yarı iletkenlerle karşılaştırıldığında tane boyutuna oldukça duyarlıdır. Bu özellikleri PbS bileşimini, nanoyapıdaki cihazların üretiminde yaygın olarak kullanılmasına yol açmıştır.

PbS yarıiletken ince filmler 1980 ve 1990 yılları arasında kızıl ötesi dedektörlerde ve güneş pillerinde kullanılan aktif elementler olarak oldukça yoğun araştırma konusu olmuştur (Nair ve diğ., 1989; Nair ve diğ., 1990; Pop ve diğ., 1997; Nair ve diğ., 1998; Dobson ve diğ., 2003). Nanokristal inorganik materyaller kuantum sınırlamalarından (Nozik, 2002)

kaynaklanan yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklere sahip oldukları için güneş pillerinde (Zhang ve diğ., 2012; Obaid ve diğ., 2013b) yaygın olarak kullanılmaktadırlar. PbS ince filmler ayrıca transistörlerde (Morales-Fernández ve diğ., 2010), ışık yayan diyotlarda (Konstantatos ve diğ., 2005), kızıl ötesi dedektörlerde (Johnson 1983; Zhu ve diğ., 2000; Pentia ve diğ., 2003; Perera ve diğ., 2009), gaz sensörlerinde (Patil ve diğ., 2011) ve soğurucu tabaka olarak güneş pillerinde (Moreno-García ve diğ., 2011; Hernández-Borja ve diğ., 2011) kullanılmaktadır. Hsu ve diğ. (2013) PbS ince filmleri hidrojen üretimi geliştirilmesi aşamasında gerekli olan güneş ışığı hüzmelerini ayırıcı tabaka olarak (solar water splitting) kullandılar.

PbS yarı iletken filmler birçok yöntemle hazırlanabilmektedir. Elektrodepolama (Sharon ve diğ., 1997; Wang ve diğ., 2000; Kumar ve diğ., 2003), solvothermal (Duan ve diğ., 2007), mikrodalga ve sonokimyasal (Zhao ve diğ., 2004), mikrodalga ile ısıtma (Wang ve diğ., 2001), vakumda buharlaştırma (CVD) (Kumar ve diğ., 2003), SILAR (Preetha ve diğ., 2012) ve kimyasal depolama yöntemleri (Pop ve diğ., 1997; Rempel ve diğ., 2005; Seghaier ve diğ., 2006) PbS filmlerin üretiminde kullanılan yöntemlerden bazılarıdır. Obaid ve diğ. (2013) güneş pilleri yapımında kullandıkları p-PbS ince filmleri mikrodalga yardımcı kimyasal depolama yöntemini kullanarak elde ettiler. Puioš ve diğ. (2002, 2003) PbS ince filmleri SILAR yöntemi kullanılarak, farklı kurşun kaynaklarını içeren sulu çözeltiler içerisine silikon alttabanlar daldırarak oda sıcaklığında elde ettiler. Preetha ve diğ. (2012) SILAR yöntemi ile elde ettikleri PbS ince filmlerin yapısal, yüzeysel, optiksel ve elektriksel özellikleri üzerine pH (6.5, 7, 8 ve 9) değişikliğinin etkisini araştırdılar. Resh ve diğ. (1997) SILAR yöntemi ile elde ettikleri PbS ince filmlerin yüzey görüntülerini atomik kuvvet mikroskobu ile detaylı bir şekilde incelediler. Sang ve diğ. (2012) PbS yarıiletken ince filmleri alttabanları döndürerek kullandıkları SILAR yöntemi ile elde ettiler ve elde ettikleri filmleri güneş pili yapımında kullandılar. Zhou ve diğ. (2012) PbS/CdS tabakalarını doctor blading yöntemini kullanarak % 3,82 verimlilikle güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştürebilen quantum noktalı güneş pili (QDSC) geliştirdiler. SILAR yöntemini kullanarak elde ettikleri PbS ve CdS quantum noktalı sentezli güneş pili verimini Jiao ve diğ. (2013) % 2,02 olarak elde ettiler. Huang ve diğ. (2013) SILAR yöntemini kullanarak elde ettikleri bakır (Cu^{+2}) katkılı PbS ince filmlerden elde ettikleri güneş pilinin verimini ~% 2,01 olarak buldular. Kimyasal depolama yöntemi kullanılarak elde edilen PbS kristallerinin görüntülerini Fiona ve diğ. (1999) detaylı bir şekilde incelemişlerdir. Lee ve diğ. (2009) püskürtme yöntemi ile kapladıkları TiO_2 üzerine SILAR yöntemi ile PbS yarı iletken ince filmini kapladılar ve elde ettikleri PbS/ TiO_2 quantum noktalı sentezli güneş pili verimini % 0,80 olarak hesapladılar. Das ve diğ. (2012) PbS ince

filmlere kimyasal depolama yöntemini kullanarak kalay (Sn) katkıladılar. Elde ettikleri PbS ince filmlerin optik bant aralığının artan kalay miktarı ile 1,80 eV değerinden 1,62 eV değerine azaldığını gözlemlediler.

PbS bileşiğinin bant aralığı 0,41 eV olan hacim değerinden nanoparçacık boyutu değiştirilerek 2,3 eV değerine kadar arttırılabilir (Wise, 2000). PbS, Bohr yarıçapı düşünüldüğünde ($a_0 = 0,529 \text{ \AA}$) oldukça yüksek eksiton Bohr yarıçapına sahiptir (18 nm) (Kumar ve diğ., 2009; Kanazawa ve Adachi., 1998; Machol ve diğ., 1993). Bu sebepten dolayı kristal boyutu Bohr yarıçapından küçük olduğu zaman soğurma sınırı kuantum sınırlamalarından dolayı görünür bölgede maviye doğru kayar (Kostić ve diğ., 2008; Cottey, 1971). Yani diğer bir deyişle yasak enerji aralığında artma gözlenir. PbS' nin oda sıcaklığında enerji bant aralığı 0,37 ile 0,4 eV arasında bulunmuştur (Sze, 1981; Kanazawa ve Adachi, 1998). Valenzuela ve diğ. (2003) kimyasal depolama yöntemini kullanarak kübik yapıda PbS ince filmleri elde ettiler. Aynı makalede 10 - 30 °C elde ettikleri filmlerde 2θ açısı değerleri yaklaşık 26°, 30°, 43° ve 51° olan (111), (002), (220) ve (311) dört adet difraksiyon piki belirlediler. Kübik yapıya ait örgü sabitini ise $a=5,9 \text{ \AA}$ olarak hesapladılar. Chaudhuri ve diğ. (2005) oda sıcaklığında ettikleri PbS parçacıkların tabakalarla ayrılmış 0,250 Å ile 0,120 Å arasında değişen kürelerden oluştuğunu gösterdiler.

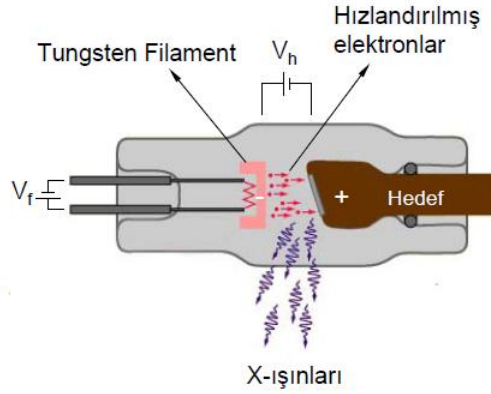
Kumar ve diğ. (2009) kimyasal depolama yöntemiyle elde ettikleri PbS nanoparçacıkların FTIR spektrumlarını ayrıntılı bir şekilde incelediler. Yine aynı makalede elde ettikleri filmlerin enerji bant aralıklarını literatürle kıyaslandığında oldukça yüksek $2,0 \pm 0,1 \text{ eV}$ olarak buldular. PbS ince filmler farklı alt tabanlar kullanılarak da elde edilmiştir. Oshero ve diğ. (2007) kimyasal depolama yöntemi ile PbS ince filmleri tek kristal GaAs (100) alt tabanları üzerine elde etmişler ve elde ettikleri filmlerin tek kristal film olduklarını gözlemlemişlerdir. PbS ince filmleri bazik ortamda kurşun ve tıyoüre çözeltileri kullanılarak elde edilmiştir (Patil ve diğ., 2006; Chaudhuri ve diğ., 2005). Fakat asidik ortamda tıyoüre ve sodyum tıyoüsülfatın sülfür kaynağı olarak kullanıldığı kimyasal depolama yöntemi ile elde edilmiş PbS ince filmlere de rastlanmaktadır (Gadave ve diğ., 1994; Lokhande ve diğ., 1992; Ichimura ve diğ. 2002).

Yukarıda sözü geçen metotların çoğu geniş yüzey kaplamaları, düşük sıcaklık süreci ve düşük üretim maliyeti için uygun değildir. Ayrıca geniş alanları kaplamak için kullanılacak malzemeler oldukça pahalıdır. Bu çalışmada kullanılacak olan Ardışık İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu (SILAR) yöntemi ince film üretimi için oldukça düşük maliyetli ve uygulanması kolay olduğundan dolayı ilgi çekici bir yöntemdir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. X Işınlarnın Oluşumu

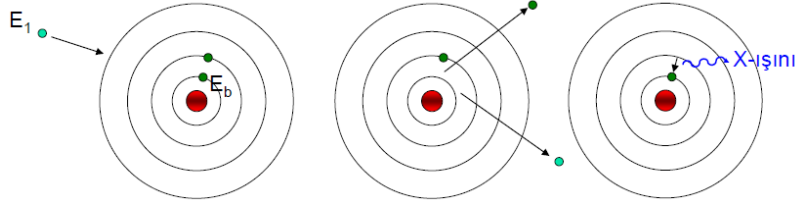
Filament, elektrik akımı verilerek ısıtılır. Bu sayede yeterli enerjiye sahip elektronlar filamentin ucunda birikerek bir elektron bulutu oluştururlar. Eğer filamente verilen akım kaldırılırsa bu elektronlar filament tarafından tekrar absorbe edilirler. Filamentin karşısında (+) yüklü bir hedef (anot) bulunmaktadır. Anotla katot arasında bir elektron alanı oluşturulursa elektronlar çok yüksek bir hızla anoda doğru yönelirler ve çarpırlar. Bu çarpışma sonucunda x-ışınları açığa çıkar (Şekil 2.1). [Şekilde V_f filament voltajını V_h ise hızlandırma voltajını göstermektedir.]



Şekil 2.1. X-ışını tüpü.

Gelen elektronların hedefteki atomların iç orbital elektronlarıyla elastik olmayan bir şekilde çarpışmasıyla, içteki (çekirdeğe yakın) orbitallerden elektron koparırsa atomlar kararlılıklarını kaybederler. Tekrar kararlı hale gelebilmek için dış orbitallerdeki elektronlar iç orbitallerdeki elektron boşluklarını doldururlar. Dış orbitallerdeki elektronların enerjileri iç orbitallerdeki elektronların enerjilerinden daha yüksek olduğu için, dış orbital elektronları iç orbitalleri doldururken belli bir miktar enerji kaybetmek zorundadırlar. Bu kaybedilen enerji

X-ışını şeklinde ortaya çıkar. Ortaya çıkan x-ışının enerjisi elektron alışverişi yapan orbitallerdeki elektronların bağlanma enerjilerinin farkına eşittir. $E_1 > E_b$ (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. X-ışınlarının oluşması (E_1 = Gelen elektronun enerjisi, E_b = Bağlanma enerjisi)

2.2. X-Işını Kırınımı

Bir kristal, atomların üç boyutlu uzayda periyodik dizilmeleriyle oluşturdukları katı olarak tarif edilebilir. Katıların kristal yapısı materyali oluşturan atom, atom grupları ve moleküllerin üç boyutlu uzayda belirli bir geometrik düzende sıralanarak bir araya gelmesi ile oluşur (Cullity, 1978; Durlu, 1992).

Görünür ışık kullanarak kristalin iç yapısı hakkında bilgiler elde edemeyiz. Çünkü görünür ışığın dalgaboyu, kristalin atom ve molekülleri arasındaki boşluklarla kıyaslandığında oldukça büyüktür. Kristal yapısını incelemek için dalgaboyları görünür ışığa göre çok daha küçük olan x-ışını, nötron ve elektronlar kullanılır. Fakat bunların içinde en fazla kullanılanı x-ışınlarıdır (Kittel, 1996; Blakemore, 1985).

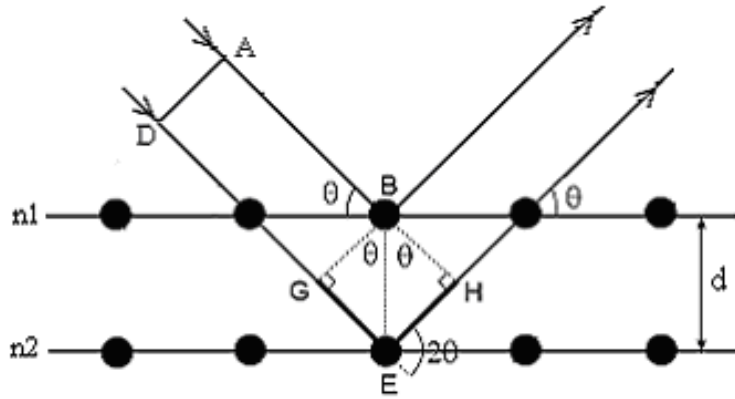
X-ışınlarının kristaller aracılığıyla kırınımının mümkün olduğunu ilk olarak 1912'de Alman fizikçi Von Laue göstermiştir. Laue'nin yaptığı deneyler hem x-ışınlarının dalga karakterini, hem de atomların bir kristal içerisinde periyodik düzende olduğunu ispatlamıştır. Bu deneyleri inceleyen İngiliz fizikçi W.L. Bragg yine 1912 yılında Laue deneyini başarılı bir şekilde analiz etmiş ve kırınım için gerekli koşulları Laue tarafından kullanılan daha basit bir matematiksel formda ifade edebilmiştir. Sonraki yıllarda da bazı kristal yapıları ilk olarak eksiksiz analiz etmiştir (Cullity, 1978).

Materyallerin kristal yapıları ile ilgili çalışmalarda x-ışınlarının kırınımından yararlanılmaktadır. Bir x-ışınının enerjisi, dalgaboyu ile ters orantılıdır ve enerjisi $E = hc/$

λ 'dır, dalgaboyu ise 0,1 - 100 Å arasında değişir. Kristal çalışmalarında 0,2 Å ile 2,5 Å arasındaki dalgaboylu x-ışınları kullanılır. Bu yüksek lisans çalışmasında dalgaboyu 1,54056 Å olan $\text{CuK}_{\alpha 1}$ tek dalgaboylu x-ışınları kullanılmıştır.

X-ışınlarının kristalde kırınıma uğraması için belirli geometrik şartların gerçekleşmesi gerekmektedir. Bir kristale x-ışını gönderildiği zaman, kristaldeki atomlara ait elektronlar aynı frekansta titreşmeye zorlanırlar. Böylece, kristaldeki elektronlar, her yönde aynı dalgaboyunda ışın yayınlırlar. Kristaldeki her atomun bütün elektronları, x-ışınlarının saçılmasına katkıda bulunurlar ve küresel dalga şeklinde aynı faz ile aynı frekansta ışına yaparlar. Aynı frekansta ışına yapan bu örgü noktalarındaki atomlar birer kaynak gibi davranırlar. Bu ışınlar bazı yönlerde birbirlerini kuvvetlendirirken bazı yönlerde ise zayıflatırlar. Yani, bu ışınlar yapıcı ve yıkıcı girişim yaparlar.

Bir kristalden kırınım olayının açıklanması W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Kırınım olayı Şekil 2.3'te gösterildiği gibi, kristaldeki atomların oluşturduğu farklı düzlem tabakalarından yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşmaktadır. Yansıma düzlemleri kristalin yüzeyini oluşturan düzlemlerden tamamen farklı olabilir. Kristalin paralel düzlemlerine θ açısı yaparak gelen tek dalgaboylu x-ışınlarının kırılmadığı kabul edilirse, kristale giren x-ışınları düzlemlerden θ açısı yaparak yansıyacaktır. Bu ışınlar yol farkından dolayı birbirlerini yapıcı veya yıkıcı yönde etkilerler. Girişim yapıcı ise A ve D nolu ışınlar arasındaki yol farkı, dalgaboylarının tam katlarına eşit olmalıdır. Yol Farkı = $\overline{GE} + \overline{EH} = d\sin\theta + d\sin\theta$ ile verilir.



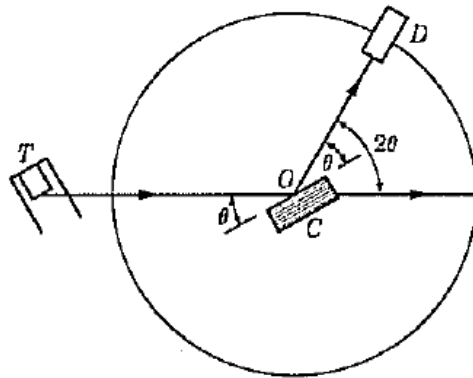
Şekil 2.3. X-ışınlarının kristal tarafından kırınıma uğratılması.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Buradan yol farkının dalgaboyunun tam katlarına eşit olması gerektiği görülür. Bu eşitlik Bragg Yasası olarak bilinir. Burada, d kristal düzlemleri arası uzaklığı, n bir tam sayı olmak üzere yansıma mertebesini, λ ise ışının dalga boyunu göstermektedir.

Bir kristalde x-ışınları kırınımı Bragg Yasası sınırları içinde meydana gelir. Bragg Yasası'nın koşulları sağlanarak üç farklı yöntemle x-ışınları kırınımından veri elde edilebilir. Bunlar Laue, döner kristal ve toz yöntemleridir.

Deneysel bakımdan Bragg Yasası'ndan iki şekilde faydalanılmaktadır. λ dalgaboyu bilinen x-ışını kullanılarak θ açısı ölçülüp kristal içerisindeki farklı düzlemlerin d mesafeleri belirlenebilir. Bu yapı tayini olarak bilinmektedir. Diğer taraftan d düzlemler arası mesafesi bilinen bir kristal kullanılır ve θ açısı ölçülerek kullanılan radyasyonun λ dalgaboyu tayin edilebilir. Bu ise x-ışınları spektroskopisi olarak bilinmektedir. X-ışınları spektrometresinin esas kısımları Şekil 2.4'te gösterilmektedir. T tüpünden çıkan x-ışınları, spektrometrenin O merkezinden geçen bir eksen tarafında döndürülerek gelen demete nazaran istenilen açıda konulabilen C kristali üzerine düşer. D bir iyonizasyon odası yahut difraksiyona uğramış x-ışınlarının şiddetini ölçen herhangi bir sayıcıdır ve O etrafında dönebilir, istenilen açısal duruma getirilebilir. Kristal, şekilden de anlaşılacağı gibi, dış yüzü mesafeleri bilinen düzlemler takımına paralel olarak kesilir veya bölünebilir bir kristal ise bölünür.



Şekil 2.4. X-ışını spektrometresi (Cullity, 1978).

Kullanılırken kristale öyle bir durum verilir ki yansıtıcı düzlemleri gelen demetle özel bir θ açısı yapar ve D bu açığa tekabül eden 2θ durumuna konur sonra difraksiyon demetinin

şiddeti ölçülür ve Bragg Yasası'ndan dalgaboyu hesaplanır ve bu işlem farklı θ açıları içinde tekrarlanır.

2.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

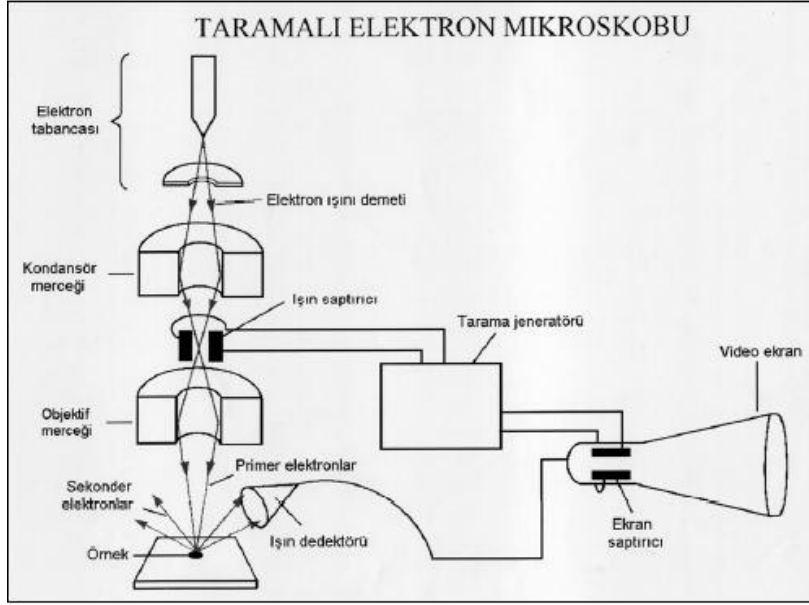
Taramalı elektron mikroskobu yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromagnetik lenslerle inceltilecek elektron demeti ile incelenecek malzemeyi analiz etmede kullanılan mikroskop çeşididir.

SEM cihazında görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

SEM cihazı ile numunelerin yüzey yapılarının incelenmesinin yanı sıra incelenen numunenin element analizi için de kullanılabilir. İncelenebilecek örnek çeşitleri oldukça geniş spektrumludur. Anatomi, histoloji, embriyoloji, biyokimya, hücre biyolojisi, adli tıp, mikrobiyoloji, parazitoloji, patoloji, diş hekimliği gibi biyolojik ve biyomedikal alanlarda, botanik, ziraat, zooloji, oşinografi, çevre ve gıda endüstrisi alanlarında kullanılır.

2.3.1. SEM'in Yapısı ve Görüntü Oluşumu

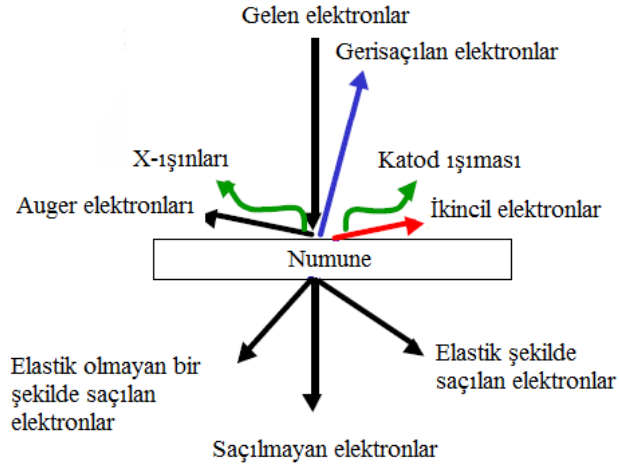
SEM'in yapısı kısaca optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Şekil 2.5). Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercek, bu merceğe bağlı çeşitli çapta aparatlar ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini incelemekte ve numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde; elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla eşzamanlı (senkronize) tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır.



Şekil 2.5.Taramalı elektron mikroskobunun şekli.

Temel olarak SEM, Tungsten, Lantan hekza borit katottan veya alan emisyonlu tabancadan (FEG) ortaya çıkan elektronların, incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşimlerden yararlanılması esasına dayanır. SEM’lerde genel olarak elektron enerjisi, 200 - 300 eV’tan 100 keV’a kadar değişebilir. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı mercekle toplanan, objektif mercekle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir (Bkz. Şekil 2.5). Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşimlerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır. Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu (yani, örnek yüzeyindeki atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederek) ortaya çıkan ikincil elektronlardır.

Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm’lik bir derinliğine kadar nüfuz edebilirler ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar foton çoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. SEM’de görüntü oluşumu.

Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılma elektronları adı verilen elektronlardır (bu elektronlar, yüzeye gelen elektron demeti ile yaklaşık 180° açı yapacak biçimde saçılırlar). Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm’ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Bu enerjideki elektronlar bir foton çoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle kuadrant foto dedektörlerle (katıhal dedektörleri) yardımıyla tespit edilirler.

Bilindiği üzere bu tür dedektörler üzerlerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımının şiddetine göre çıkış sinyali verirler (kısaca hatırlatmak gerekirse, incelenecek örnekteki yüksek atom numarasına sahip bir atomdan saçılan elektronun enerjisi, küçük atom numaralı bir atomdan saçılana göre daha yüksektir). Sonuç olarak ikincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir (Bkz. Şekil 2.6).

Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşime ise (yaklaşık 1000 nm derinlik civarında), karakteristik x-ışınlarının çıktığı durumdur (enerjileri keV mertebesindedir) (Bkz. Şekil 2.6). Buna göre örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, enerji dengelenmesi gereği bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama bir x-ışını yayar ve buna da karakteristik x-ışını adı verilir. Bu x-ışını mesela 10 mm^2 çapındaki bir Si (Li) dedektörle algılanır, ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sistemin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik x-ışını (ki bu ışının

enerjisi her atoma özeldir), SEM’de incelenen malzemenin element bakımından muhtevasının nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur.

2.4. EDX Analizleri

Numunenin yüzeyine yüksek enerjili elektronlar çarptığında bu çarpışmalardan dolayı, numune yüzeyinden bazı elektronlar kopar. Eğer bu elektronlar içteki (çekirdeğe yakın) orbitallerden koparılmışlarsa atomlar kararlıklarını kaybederler. Tekrar kararlı hale gelebilmek için dış orbitallerdeki elektronlar iç orbitallerdeki boşlukları doldururlar. Dış orbitallerdeki elektronların enerjileri iç orbitallerdeki elektronların enerjilerinden daha yüksek olduğu için, dış orbital elektronları iç orbitalleri doldururken belli bir miktar enerji kaybetmek zorundadırlar. Bu kaybedilen enerji x-ışını şeklinde ortaya çıkar.

Ortaya çıkan x-ışınlarının enerjisi ve dalgaboyu sadece atomla ilgili olmayıp o atomun alışverişte bulunan orbitalleri ile ilgili karakteristik bir özelliktir. Numune içindeki elementlerin yüzdeleri, elementlerin piklerinin altındaki alanlarla orantılıdır.

2.5. Soğurma

Yarıiletkenlerin bant aralığını belirlemek için en basit yöntem soğurma spektrumunu ölçmektir. Soğurma, yarıiletkene gelen elektromanyetik dalga ile maddedeki elektrik yüklerinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı olayıdır. Soğurma sürecinde, bilinen enerjiye sahip bir foton bir elektronu düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine uyarır. Böylece, soğurma spektrumunda enerji seviyeleri arasında tüm mümkün olan geçişler, yarıiletkenin yasak enerji aralığı ve bant tipi hakkında bilgi verebilir. Yarıiletkenin örgüsündeki kristal kusurlarını dikkate almazsak, ışığın soğurulmasının en belirgin nedenleri şunlardır (Mott ve Davis., 1971):

- 1) Kristalde titreşimlerin olması,
- 2) İzinli bantlardaki elektron ve hollerin uyarılması (uyarılmalar yasak enerji aralığından daha küçük enerjiye sahip olabilir),
- 3) Eksiton oluşturulması,
- 4) Yasak enerji aralığı içindeki yerleşik seviyelerin uyarılması,
- 5) Değerlik bandından iletim bandına yasak enerji aralığını geçecek şekilde elektronların uyarılması

Bir yarıiletken materyalde ise yarıiletkenlerin bant yapılarından dolayı soğurma olayı farklı şekillerde gerçekleşebilmektedir. Yarıiletkenlerde ışığın soğurulması şu şekillerde meydana gelmektedir:

- 1) Temel soğurma olayı,
- 2) Eksitonların soğurulması,
- 3) Serbest taşıyıcıların soğurulması,
- 4) Katkı atomlarının (impurity) soğurması,
- 5) Sıcak elektron (hot electron) yardımıyla soğurma,
- 6) Eş elektronik tuzaklara (isoelectronic trap) bağlı soğurma,
- 7) Akseptör-donör arası geçişler,
- 8) Bant içi (intraband) geçişler,
- 9) Örgü soğurması.

Yukarıda verilen soğurma olaylarından bazıları bir yarıiletken materyalde aynı anda birlikte gerçekleşebilir. Tek renkli ışık demetinin soğurucu özelliğe sahip örnek üzerine düşürüldüğünü düşünelim ve gelen ışığın bir kısmının ilk yüzeyden ve diğer bir kısmında ışığın örnekten ayrıldığı yüzeyden yansıdığı gerçeğini ihmal edelim. Böylece gelen ışığın şiddeti I_0 ve ortamdan geçen ışığın şiddeti I_T olmak üzere iki değere sahip oluruz. Örneğin çok ince olduğunu düşünürsek ışık Δx kalınlıktaki bölgeden geçtikten sonra gelen ışığın şiddeti $-\Delta I$ kadar azalır, azalma ilk şiddet ve Δx 'e bağlıdır.

$$-\Delta I = I_T - I_0 = I_0 \alpha \Delta x \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2'de α sabiti soğurma katsayısıdır ve soğurucu ortamın ve ışığın dalgaboyunun karakteristiğini gösterir. Işığın şimdi iki ya da daha fazla ince Δx kalınlığındaki tabakalardan geçtiğini düşünelim. Soğurma katsayısı, verilen materyalin karakteristiğini gösterecek ve gelen ışın şiddetinden bağımsız olacaktır. Böylece Δx kalınlığındaki plakanın arkasına yerleştirilen ikinci plaka ile ilk plakadan geçen ışığın şiddeti biraz daha azalacaktır. Fakat buraya gelen ışık şiddeti birinciye gelenden az olacağından daha az kayıp olacaktır. Fakat mutlak kayıp az olsa da her iki tabakadan olan ışık kaybı oranı eşit olacaktır. Bu N tane tabaka olsa da geçerli olur. Eşitlik 2.2'den α çekilirse

$$\alpha = -\frac{\Delta I}{I_0 \Delta x} \quad (2.3)$$

elde edilecektir. Burada α soğurucu materyalin her birim kalınlıktan kaynaklanan azalma oranını veya soğuruculuğunu göstermektedir. Katmanları dx gibi çok küçük kalınlıklara indirgersek, ışık her katmanı geçerken soğurulan ilk ışık şiddeti oranının kesri olan dI/I_0 oranı böylece

$$\frac{dI}{I_0} = -\alpha dx \quad (2.4)$$

şekline gelecektir. Toplam x kalınlığından geçen ışık şiddetindeki azalmayı bulmak için bu ifade, $x = 0$ da I_0 ve $x = x$ te I_T olmak üzere integre edilirse I_T

$$\int_0^x \frac{dI}{I_0} = -\alpha \int_0^x dx \quad (2.5)$$

$$\ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = -\alpha x \quad (2.6)$$

$$I_T = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.7)$$

olacaktır. Yukarıdaki denklemlerden Eşitlik 2.7 soğurma yasası olarak bilinir ve Lambert tarafından geliştirilmiştir. Optik soğurma için Beer-Lambert Yasası (Bube, 1970),

$$\alpha = \frac{1}{I(\lambda)} \frac{dI(\lambda)}{dx} \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $I(\lambda)$ ışık şiddetini, x ortam içinde alınan yolu, α ise soğurma katsayısını göstermektedir. Yansıma R ise

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k^2}{(n_2 + n_1)^2 + k^2} \quad (2.9)$$

şeklinde yazılabilir. Burada n_2 ve n_1 ikinci ve birinci ortamların kırılma indislerinin gerçel kısmı, k ise sanal kısmı, R yansıma katsayısıdır. Görünür bölgede n , k 'dan çok büyük olduğu için k^2 terimi ihmal edilebilir. Böylece Eşitlik 2.9

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (2.10)$$

halinde basitleşmiş olur. Toplam geçirgenliği ince bir filmde bulmak için Şekil 2.7'de gösterildiği gibi iki bölge alabiliriz. Girişim ihmal edildiği zaman x kalınlığındaki bir ince filme I_0 şiddetindeki tek renkli ışık düşürülürse film içerisine giren ışık miktarı I,

$$I = (1 - R)I_0 \quad (2.11)$$

şeklinde yazılabilir. İkinci bölgeye ulaşan ışık şiddeti ise

$$I = I_0(1 - R)e^{-\alpha x} \quad (2.12)$$

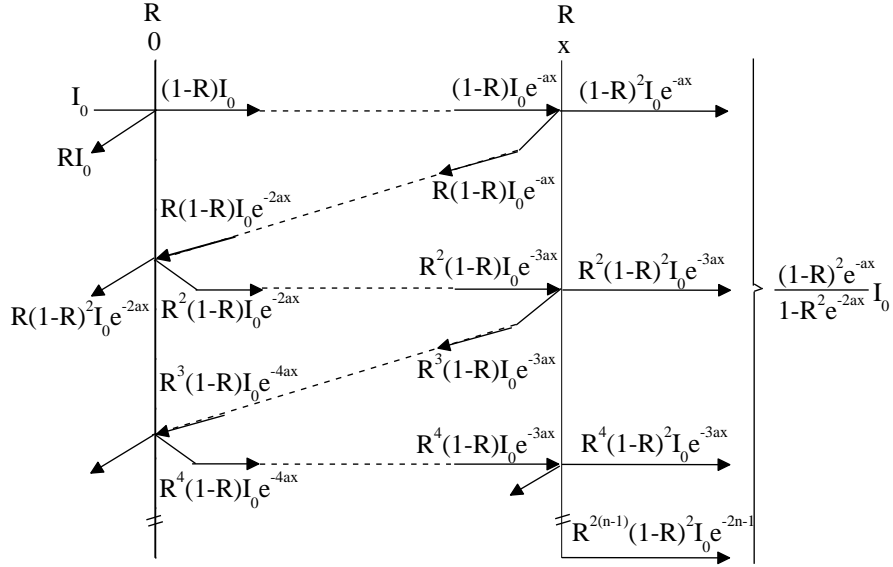
dir. Filmden geçen ışık miktarı ise

$$I = R(1 - R)I_0e^{-\alpha x} \quad (2.13)$$

dir. Bu şekilde iç yansımalar Şekil 2.7'de görüldüğü gibi devam ettirilirse yansıyan ışık miktarının her yansımada bir

$$I = R^{2n}(1 - R)^2I_0e^{-(2n+1)\alpha x} \quad (2.14)$$

terimi kadar arttığı görülmektedir. Bu katkılar gözönüne alınarak filmin toplam ışık geçirgenliğinin olduğu görülür ki bu ise geometrik bir seridir.



Şekil 2.7. İnce bir filmde çok yansımali ışık geçirimi (Pankove, 1971).

$$I = (1 - R)^2 I_0 e^{-\alpha x} \left(\sum_n R^{2n} e^{-2n\alpha x} \right) \quad (2.15)$$

Böylece toplam geçirgenlik örnek tarafından yansıtılan ışık şiddetinin örnek üzerine gelen ışık şiddetine oranı

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.16)$$

şeklinde tanımlanır. Bu iç yansımalar şekilde gösterildiği gibi devam ettirilirse toplam geçirgenlik

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha x}}{1 - R^2 e^{-2\alpha x}} \quad (2.17)$$

şeklinde indirgenir. Optik yoğunluk (O.Y.)

$$O.Y. = \log \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (2.18)$$

şeklinde tanımlanır. Bunu geçirgenlik T cinsinden yazarsak

$$T = 10^{(-0.Y)} \quad (2.19)$$

elde edilir. (2.17) Eşitliği içler dışlar çarpımı ile

$$TR^2e^{-2\alpha x} + (1 - R)^2e^{-\alpha x} - T = 0 \quad (2.20)$$

şeklinde bir denklem elde ederiz. Burada $e^{-\alpha x} = y$ tanımı yaparsak $e^{-2\alpha x} = y^2$ yaklaşımını kullanırsak (2.20) eşitliği

$$TR^2y^2 + (1 - R)^2y - T = 0 \quad (2.21)$$

halinde bilinen ikinci dereceden denklem şekline girer. Bu denklem kökü ($e^{-\alpha x}$ en küçük sıfır olabileceğinden eksi kök atılırsa)

$$y = \frac{-(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \quad (2.22)$$

ve son olarak α ise

$$\alpha = -\frac{1}{x} \ln \left[\frac{-(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4R^2T^2}}{2TR^2} \right] \quad (2.23)$$

elde edilir. Böylece optik yoğunluk yardımıyla geçirgenlik belirlenebilir. (2.23) Denklemi kullanılarak soğurma katsayısı hesaplanıp optik karakterizasyonda kullanılabilir.

2.5.1 Temel Soğurma Olayı

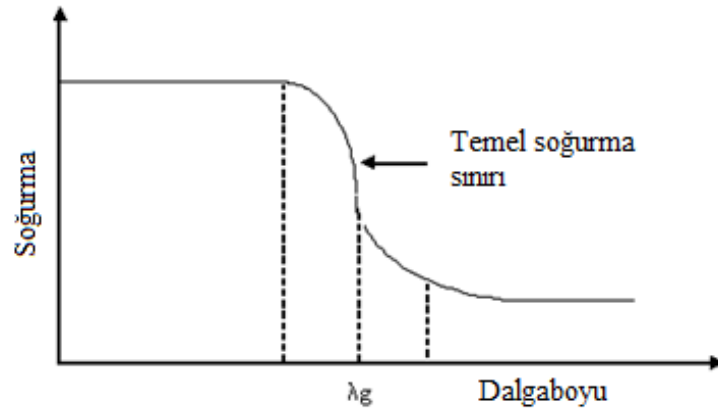
Temel soğurma bir yarıiletkende, değerlik bandındaki bir elektronun materyale gelen ışımdan bir foton soğurularak iletim bandına geçmesi olarak adlandırılabilir (Şekil 2.8). Bunun için yarıiletken üzerine düşen fotonun enerjisinin en az yasak enerji aralığına eşit veya yasak enerji aralığından büyük olması gerekir. Bu durumda gelen fotonun frekansı ν ,

$$\nu \geq \frac{E_g}{h} \quad (2.24)$$

şeklinde yazılabilir. Gelen fotonun dalgaboyu λ_g

$$\lambda_g \leq \frac{hc}{E_g} \quad (2.25)$$

dir. Burada, h Planck sabitini c ise ışık hızını göstermektedir.



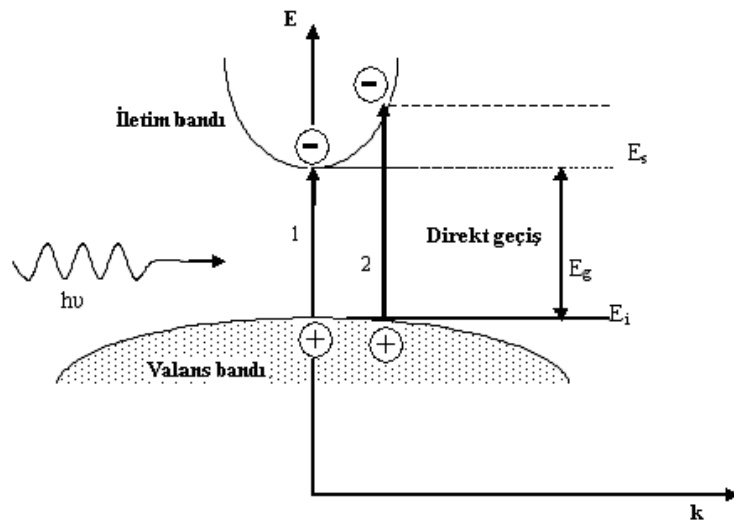
Şekil 2.8. Yarıiletkenin temel soğurma spektrumu (λ_g = dalga boyu)

Şekil 2.8’de görülen bir yarıiletkenin temel soğurma spektrumunda, λ_g dalgaboyuna yakın dalgaboylarından itibaren soğurmada sürekli bir artış gözlenir ve λ_g ’den sonra bir denge değerine ulaşır. Yarıiletken materyal λ_g dalgaboyundan küçük dalgaboylarında kuvvetli bir soğurucu, λ_g dalgaboyundan büyük dalgaboylarında ise hemen hemen geçirgen özellik gösterir. Bu iki bölgeyi ayıran sınır, temel soğurma sınırı olarak adlandırılır. Bir yarıiletkenin temel soğurma sınırında direkt ve endirekt bant geçişi olmak üzere iki tür geçiş olayı vardır. Ayrıca bant uzantıları arasında da geçişler olabilir.

2.5.2. Direkt Bant Geçişi

Bir yarıiletken materyalde iletim bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı \vec{k} değerine sahip olabilir ($\Delta\vec{k} = 0$). Bu tür bantlara direkt bant denir. Böyle bir materyalde değerlik bandından bir elektronun iletim bandına geçmesi direkt geçiş olarak adlandırılır. Direkt bant geçişi gelen fotonun enerjisi, yarıiletkenin enerji aralığına eşit ise Şekil 2.9'da 1 geçişi olarak; gelen fotonun enerjisinin, yarıiletkenin enerji aralığından büyük ise Şekil 2.9'da 2 geçişi olarak görülür. E_{ilk} ilk durum, E_{son} son durum enerji seviyesi ise,

$$E_{son} = h\nu + E_{ilk} \quad (2.26)$$



Şekil 2.9. Direkt bant geçişi.

olarak ifade edilir. Parabolik bantlarda, son durum enerji seviyesi ile yasak enerji aralığı arasındaki fark alınarak ilk enerji seviyesi elektronlar için,

$$E_{son} - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (2.27)$$

holler için

$$E_{ilk} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (2.28)$$

ile verilir. Burada m_e^* elektronun etkin kütleini m_h^* ise holün etkin kütleini göstermektedir. E_{son} ve E_{ilk} değerleri Denklem (2.26)'da yerine yazıldığında,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2.29)$$

bağıntısı elde edilir. Direkt geçişlerde eksiton oluşumu veya elektron-hol etkileşimi dikkate alınmazsa soğurma katsayısı α gelen fotonun enerjisine

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^n \quad (2.30)$$

eşitliği ile bağlıdır. Burada A^* ,

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{n_0 c h^2 m_e^*} \quad (2.31)$$

ifadesiyle verilen bir sabittir. Direkt bant geçişinde soğurma katsayısı ile fotonun enerjisi arasındaki bağıntı

$$n_0 \alpha h\nu \approx (h\nu - E_g)^n \quad (2.32)$$

ile verilir. Burada n bir sabit ve n_0 ise kırılma indisidir. Bu denklemde n izinli direkt geçişler için 1/2, izinsiz direkt geçişler için 3/2 değerini alır (Mott ve Davis, 1971; Pankove, 1971).

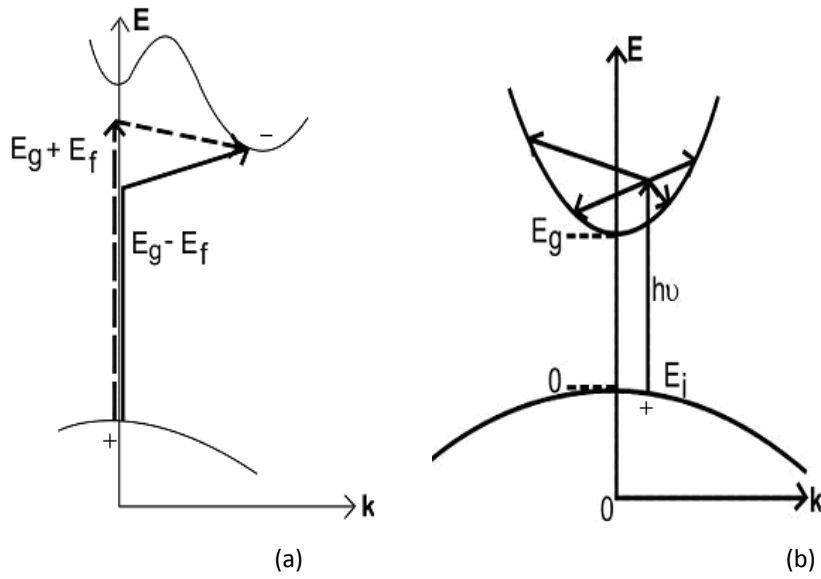
2.5.3. Endirekt Bant Geçişi

Yarıiletkenlerde iletim bandının minimumu ile değerlik bandının maksimumu enerji-momentum uzayında aynı \vec{k} değerine karşılık gelmiyorlarsa ($\Delta\vec{k} \neq 0$) bu tür bantlara endirekt

bant denilmektedir (Şekil 2.10). Endirekt bantlar arasında geçişlere Endirekt bant geçişi denir. endirekt bant geçişlerinde enerji korunur, fakat momentum korunumu için bir fononun yayımlanması veya soğurulması gereklidir. Bu iki geçiş

$$h\nu_{yay} = E_{son} - E_{ilk} + E_f \quad \rightarrow \text{fonon yayınımlı için} \quad (2.33)$$

$$h\nu_{soğ} = E_{son} - E_{ilk} - E_f \quad \rightarrow \text{fonon soğurulması için} \quad (2.34)$$



Şekil 2.10. (a) Bir yarıiletkende Endirekt vadiler arası Endirekt bant geçişi (b) Direkt bantlarda bir E_{ilk} ilk enerji seviyesinden iletim bandına mümkün Endirekt bant geçişlerinden dördü (Pankove, 1971).

ile verilir. Burada E_f, fononun enerjisidir. Fonon soğurmalı geçiş için soğurma katsayısı (hν > E_g - E_f)

$$\alpha_{soğ}(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_f)^n}{\exp\left(\frac{E_f}{k_B T}\right) - 1} \quad (2.35)$$

ile verilir. Fonon yayınımlı geçişler için soğurma katsayısı (hν > E_g + E_f için)

$$\alpha_{yay}(h\nu) \approx \frac{A(h\nu - E_g + E_f)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right)} \quad (2.36)$$

ile verilir. Burada, endirekt bantlar arası endirekt geçişler (Bkz. Şekil 2.10a) için $n = 2$, direkt bantlar arası endirekt geçişler (Bkz. Şekil 2.10b) için $n = 3$ alınır. Hem fonon yayını hem de fonon soğurulması olması durumunda soğurma katsayısı (α) ile frekans (ν) arasındaki bağıntı,

$$n_0 \alpha h\nu \approx \frac{(h\nu - E_g - E_f)^n}{\exp\left(\frac{E_f}{k_B T}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g + E_f)^n}{1 - \exp\left(-\frac{E_f}{k_B T}\right)} \quad (2.37)$$

ile verilir. Burada n , izinli endirekt geçişler için 2, yasaklı endirekt geçişler için 3 değerlerini alabilen bir sabittir (Mott ve Davis, 1971; Pankove, 1971).

2.6. PbS İnce Filmlerin Elde Edilmesi

2.6.1. Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu (SILAR) Yöntemi

Geçtiğimiz son yirmi, otuz yıl süresinde SILAR yöntemi çeşitli bileşik malzemelerin ince film formunda eldesi için bir çözüm yolu olarak ortaya çıkmıştır. SILAR metodu ucuz, basit ve geniş bir aralıkta çökeltme yapmak için elverişlidir. Reaksiyon oda sıcaklığında veya oda sıcaklığı civarındaki sıcaklıklarda gerçekleştirildiği için yalıtkan, yarıiletken, metal ve sıcaklığa duyarlı (polyester gibi) çeşitli taban malzemeler kullanılabilir. Bir sıcaklık işlemi olduğu için taban malzemenin oksidasyonu ve korozyonu da önlenir. SILAR yöntemiyle iyi kalitede ince filmler elde etmek için asıl gerekli olan şey, başlangıç maddelerinin konsantrasyonu, karmaşık araçların doğası, öncül çözeltilerin pH'si ve adsorpsiyonu, reaksiyon ve durulama zamanı gibi hazırlama şartlarını düzenlemektir.

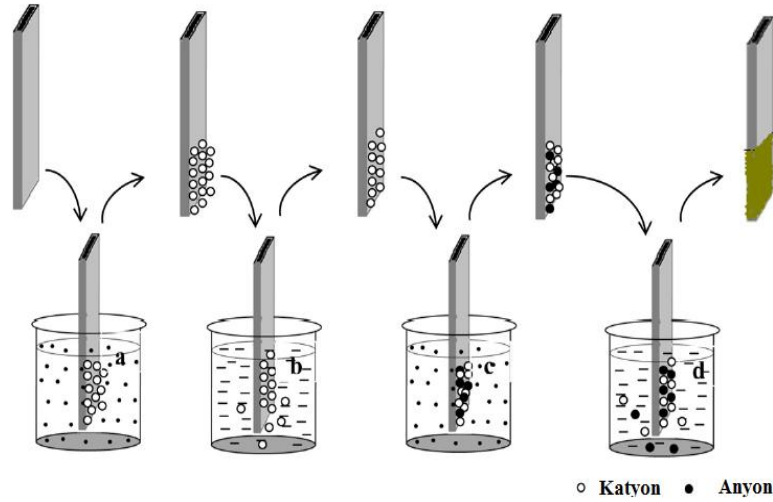
İnce film eldesi için en yeni çözüm metodlarından bir tanesi olan SILAR metodu, değiştirilmiş kimyasal depolama yöntemi olarak da bilinir. Basitliğine rağmen SILAR yöntemi birçok avantaja sahiptir:

- 1) Filmi bir elementin herhangi bir oranda katkılanması için sadece onu katyonik çözeltinin bazı formlarına katmak suretiyle kolay bir yol sağlar,

- 2) Kapalı buhar çökeltme metodundan farklı olarak SILAR, ne yüksek kalitede hedef veya altlık, ne de herhangi bir aşamada vakum gerektirmemektedir ki bu durum yöntemin endüstriyel uygulamalarda kullanılması halinde büyük avantaj sağlar,
- 3) Çökeltme oranı ve filmin kalınlığı, çökeltme döngüsünü değiştirmek suretiyle geniş bir aralıkta kolaylıkla kontrol edilebilir,
- 4) Oda sıcaklığında yapılan işlemlerle, daha sağlıklı malzemeler üzerine film büyütülebilir,
- 5) Radyo frekansı manyetron püskürtme (RFMS) yöntemi gibi yüksek enerjili metotlardan farklı olarak çökeltilen materyal için zararlı olabilecek ısınmalara yol açmaz ve
- 6) Altlık malzemenin boyutları ve yüzey profili ile ilgili neredeyse hiçbir sınırlama yoktur.

Bundan başka diğerlerine göre ucuz, basit ve geniş alanda çökeltme yapmak için kullanışlıdır. Cam beherler içerisinde gerçekleştirilebilir. Başlangıç malzemeleri çoğunlukla kolay elde edilebilir ve ucuz malzemelerdir. Kimyasal bir yöntem olmasından dolayı çok çeşitli altlıklar kullanılabilir. Böylece çözeltilerin kolaylıkla ulaşabileceği herhangi bir çözünmez yüzey çökeltme için uygun altlık olacaktır. Metalik taban malzemelerinin korozyonu veya oksidasyonundan kaçınmak için çökeltme oda sıcaklığında veya civarında gerçekleştirilir. Stokiyometrik çökeltme kolaylıkla elde edilebilir. Temel yapı malzemeleri atomlar yerine iyonlar olduğu için, hazırlık parametreleri kolaylıkla kontrol edilebilir, en iyi yönelim ve tanecik yapısı elde edilebilir.

Kimyasal banyo çökeltmesi yönteminde, metal kalkojenit yarıiletken ince filmlerin çökeltilmesi, altlık malzemenin metal ve kalkojen iyonlar ihtiva eden sulandırılmış kimyasal banyo ile temasının sürdürülmesi neticesinde meydana gelir. İnce film, iyonik ürünler çözünürlük ürünlerini aştığı zaman altlık üzerinde oluşmaya başlar. Bununla birlikte bu durum çözeltili içinde önlenmesi mümkün olmayan bir çökelmeye neden olur ve sonuçta materyal kaybı ortaya çıkar. Bu istenmeyen çökeltme olayından kurtulmak için kimyasal banyo çökeltmesi (CBD) yöntemi değiştirilerek, SILAR yöntemine dönüştürülür. Bu değiştirmede taban malzeme birbirinden ayrılmış kurşun ve sülfür çözeltileri içerisine ayrı ayrı daldırılır ve her bir daldırma işleminin ardından iyonlardan ayrıştırılmış su içerisinde çalkalanır. İyonlardan ayrıştırılmış su içerisindeki durulama zamanı iyonik tabakaların oluşumunda önemlidir. Böylece malzemenin çökeltmesinden bir başka deyişle malzeme kaybından SILAR yöntemiyle kaçınılmış olur. SILAR için hazırlanmış bir deney düzeneği aşağıda Şekil 2.11’de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. SILAR yönteminin deneysel gösterimi (Pawar ve diğ., 2011).

SILAR yöntemi, nispeten yeni ve üzerinde az çalışılmış bir yöntemdir. İlk defa 1985'te Risto ve diğ. tarafından bildirilmiştir. Bu metoda SILAR ismi Nicolau tarafından 1985 yılında atfedilmiş, Nicolau ve meslektaşları tarafından ZnS, CdZnS ve CdS ile alakalı olarak yapılan çalışmada tartışılmıştır. SILAR yöntemi I-VI, II-VI, III-VI, V-VI, VIII-VI, ikili ve I-III-VI, II-II-VI, II-III-VI, II-VI-VI ve II-V-VI üçlü sülfürlü ve muhtelif filmleri büyötmek için kullanışlı bir yöntemdir.

SILAR yöntemi temel olarak çözeltideki iyonların adsorpsiyonu ve reaksiyonu ve her bir daldırma işlemi sonrasında çözeltideki homojen çökelmeden kaçınmak için deiyonize su ile durulama işleminden ibarettir. Taban malzeme üzerinde bir maddeyi diğere madde üzerinde biriktirme işlemi SILAR yönteminin temel yapı taşıdır ve adsorpsiyon olarak bilinir. Adsorpsiyon terimi bir sistemin iki fazı arasındaki ara yüzey tabakaları olarak tanımlanabilir. İki heterojen fazın birbirleriyle kontak haline getirilmesi sonucunda, adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi beklenebilir. Bu nedenden dolayı gaz-katı, sıvı-katı ve gaz-sıvı üç mümkün adsorpsiyon sistemidir. Bu tez çalışmasında SILAR yönteminde yalnızca sıvı-katı sistem adsorpsiyonuyla ilgilenilmektedir. Adsorpsiyon, taban malzemenin yüzeyi ile iyonlar arasında gerçekleşen bir ekzotermik yüzey işlemidir ve çözeltideki iyonlarla taban malzemenin yüzeyi arasındaki çekici kuvvetlerden kaynaklanır. Bu kuvvetler bağlayıcı kuvvetler, Van-der Waals kuvvetleri veya kimyasal çekim kuvvetleri olabilir. Taban malzeme yüzeyindeki atom veya moleküller, başka atom veya moleküller tarafından her yönden sarılmış durumda değildirler.

Bu nedenden dolayı taban malzemenin parçacıklarına tutunan dengelenmemiş veya artık kuvvetler mevcuttur. Dolayısıyla atomlar taban malzeme yüzeyine tutunabilirler. Çözeltinin sıcaklığı, basıncı, altlık malzemenin doğası, çözeltinin konsantrasyonu ve taban malzemenin yüzey alanı gibi etkiler adsorpsiyon işlemini etkiler. Önceden taban malzeme yüzeyine yapışan madde (katyonlar) ile sonradan yapışan madde (anyonlar) arasında meydana gelecek reaksiyon, istenilen ince filmi oluşturur.

2.6.2. Cam Alttabanların Hazırlanması

İnce filmin üzerine büyütüleceği alttaban malzemesi olarak cam, Pyrex cam, kuartz, safir, GaAs, indiyum kalay oksit camlar (ITO), flor kalay oksit camlar (FTO) vs. kullanılabilir. Çalışmamızda 76 x 26 x 1 mm boyutlarında cam alttaban kullanılmıştır. Cam alttabanları temizleme işlemi düzgün ve sistemli bir şekilde yapılmıştır. Çünkü elde edilecek filmlerin yapısal, yüzeysel ve optiksel özellikleri cam alttabanların iyi bir şekilde temizlenmesine bağlıdır. Cam alttabanların temizlenmesi ve deneye hazır duruma getirilmesi sırası ile aşağıda verildiği gibi yapılmıştır:

1. Cam alttabanlar önce ılık ve deterjanlı su ile yıkanmıştır,
2. Daha sonra deiyonize su ile durulanmıştır,
3. Kromik asitte 5 min. bekletildikten sonra yine deiyonize su ile durulanmıştır,
4. 5 min. etil alkolde bekletildikten sonra tekrar deiyonize su ile durulanmış,
5. Son olarak etüvde kurutularak temiz hale getirilmiştir.

2.6.3. Çözelti Hazırlanması

Bu çalışmada, SILAR yöntemi ile PbS ince filmlerin elde edilmesinde kurşun kaynağı olarak molekül ağırlığı 379,34 g olan Merck marka kurşun asetat $[(PbCH_3COOH).2H_2O]$ ve sülfür kaynağı olarak molekül ağırlığı 75,133 g olan Merck marka tiyoasetamid (CH_3CSNH_2) tuzları kullanılmıştır. Sülfür (S^{2-}) çözeltinin konsantrasyonu 0,06 M'da sabit tutulurken kurşun çözeltisinin (Pb^{+2}) konsantrasyonu 0,01 M'dan 0,06 M'a kadar değiştirilerek iyi kalitede PbS ince filmlerin elde edilmesi için çeşitli deneyler yapılmıştır.

2.6.4. SILAR Yöntemi Kullanılarak Deneylerin Yapılışı

Bu çalışmada dört farklı deney yapılmış olup deneyler ile ilgili ayrıntılı bilgiler aşağıda verilmektedir.

a) Deney 1'in yapılışı: Bu çalışmada çözeltideki sülfür derişimi 0,06 M'da sabit tutulurken katyon çözeltisinin (Pb^{+2}) derişimi 0,01 M'dan 0,06 M'a kadar değiştirilmiştir. Hazırlanan sulu çözeltiler 25 ml'lik beherler içerisine konulmuş pH değerleri ise amonyak (NH_3) damlatılarak ayarlanmıştır. Şekil 2.11'de görüldüğü gibi birinci beherde kurşun çözeltisi, ikinci beherde deiyonize su, üçüncü beherde sülfür çözeltisi ve dördüncü beherde deiyonize su bulunmaktadır. Cam alttabanlar ilk döngüde kurşun çözeltisi içerisinde 20 s, durulama suyunda 40 s, sülfür çözeltisinde 20 s ve son olarak durulama suyu içerisinde 40 s bekletilmiş ve bu döngü 25 defa tekrarlanmıştır. Elde edilen filmler etüvde 60 °C'de bir saat kurutulmuştur. Deney 1 ile ilgili hazırlama parametreleri Çizelge 2.1'de görülmektedir.

Cam alttabanlar beher içerisine dik olacak şekilde daldırılmıştır. Böylece film üzerinde düzensiz parçacık çökmesi ile film kalitesinin bozulması önlenmiştir. Oluşan PbS filmlerin optik özelliklerinin ölçülebilmesi için cam alttabanların iki yüzünde oluşan filmlerin bir tarafı seyreltik HCl ile temizlenmiştir. Elde edilen filmlerin renginin, kurşunun derişimi arttıkça açık gri renkten koyu gri renge doğru değiştii gözlenmiştir.

Çizelge 2.1. Deney 1 sonucunda elde edilen PbS filmlerin hazırlama koşulları.

Pb^{+2} (M)	S^{-2} (M)	pH (Pb^{+2})	pH (S^{-2})	Döngü Sayısı	Kurutma sıcaklığı (°C)
0,01	0,06	9,75	10,38	25	60
0,02	0,06	9,67	10,23	25	60
0,03	0,06	9,69	10,38	25	60
0,04	0,06	9,67	10,63	25	60
0,05	0,06	9,67	10,45	25	60
0,06	0,06	9,65	10,33	25	60

b) Deney 2'nin yapılışı: Bu kısımda deney 1'in hazırlama şartlarında elde edilen filmler oda sıcaklığında kurutulmuşlardır. Bunun sebebi ise 60 °C'de kurutulan filmlerin mi

yoksa oda sıcaklığında (27 °C) kurutulmuş filmlerin mi daha iyi kristal yapı vereceğini gözlemlenmektedir.

c) Deney 3'ün yapılışı: Bu deneyde 0,05 M kurşun ve 0,06 M sülfür çözeltileri kullanılmıştır. Cam alttabanlar kurşun ve sülfür çözeltileri içerisinde 20 s, durulama suyu içerisinde ise 40 s bekletilmiştir. Bu çalışmada SILAR döngü sayısı değiştirilerek üç adet A₁ (15), A₂ (20) ve A₃ (30) olarak adlandırılan numuneler elde edilmiştir. Elde edilen filmler deiyonize su ile iyice durulandıktan sonra etüvde 60 °C'de bir saat kurutulmuştur. Deney 3 ile ilgili hazırlama parametreleri Çizelge 2.2'de görülmektedir.

Çizelge 2.2. Deney 3 sonucunda elde edilen PbS filmlerin hazırlama koşulları.

Numune	Pb ⁺² (M)	S ⁻² (M)	pH (Pb ⁺²)	pH (S ⁻²)	Döngü sayısı
A ₁	0,05	0,06	10,31	10,22	15
A ₂	0,05	0,06	10,31	10,22	20
A ₃	0,05	0,06	10,35	10,23	30

d) Deney 4'ün yapılışı: Bu deneyde 0,02 M kurşun ve 0,06 M sülfür çözeltileri hazırlanmıştır. Sülfür çözeltilisinin pH'si ~ 9,53 civarında sabit tutulmaya çalışılırken kurşun çözeltilisinin pH'si 10,32, 10,50 ve 11,52 olacak şekilde amonyak damlatılarak değiştirilmiştir. Diğer deneylerde de olduğu gibi cam alttabanlar kurşun ve sülfür çözeltileri içerisinde 20 s, durulama suyu içerisinde ise 40 s bekletilmiştir. Elde edilen filmler 60 °C etüv içerisinde kurumaya bırakılmıştır. Deney sonucunda farklı pH değerlerinde üç adet numune elde edilmiştir. Numuneler pH değerindeki artışa göre B1 (10,32), B2 (10,50) ve B3 (11,52) olarak adlandırılmıştır. Deney 4 ile ilgili hazırlama parametreleri Çizelge 2.3'te verilmektedir.

Çizelge 2.3. Deney 4 sonucunda elde edilen PbS filmlerin hazırlama koşulları.

Numune	Pb ⁺² (M)	S ⁻² (M)	pH (Pb ⁺²)	pH (S ⁻²)	Döngü sayısı	Kurutma Sıcaklığı (°C)
B ₁	0,02	0,06	10,32	9,54	25	60
B ₂	0,02	0,06	10,50	9,52	25	60
B ₃	0,02	0,06	11,25	9,54	25	60

2.6.5. Elde Edilen PbS Filmlerin Kalınlıklarının Hesaplanması

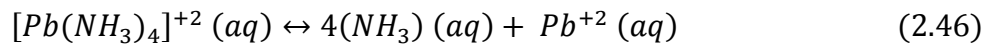
Elde edilen filmlerin kalınlıkları, soğurma katsayısının hesaplanmasında oldukça önemlidir. Bu nedenle elde edilen filmlerin kalınlıkları tartım metodu (WDM) kullanılarak aşağıda verilen Eşitlik (2.45)'ten hesaplanmıştır (Chopra, 1969):

$$t = \frac{\Delta m}{S\rho_f} \quad (2.45)$$

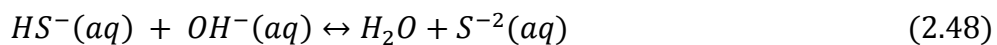
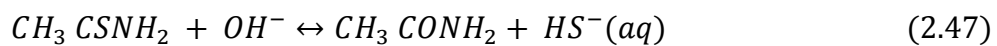
Burada Δm filmin kütlesini, ρ_f filmin yoğunluğunu ve S ise cam tabanın yüzey alanını göstermektedir. Film kalınlığı hesaplanırken filmin homojen kalınlıkta olduğu kabul edilmiş ve PbS için yoğunluk değeri 7,596 g/cm³ olarak alınmıştır.

2.6.6. Kimyasal Reaksiyon

Eşitlik (2.46)' da görüldüğü gibi amonyak kurşun iyonları (Pb⁺²) ile kompleks oluşturur



Aşağıdaki eşitliklerde verildiği gibi bazik ortamda tiyoasetamid sülfür iyonlarını (S⁻²) ortama vermektedir.



SILAR yöntemi ile cam alttaban üzerinde film elde edilmesinde gerçekleşen reaksiyon ise aşağıdaki Eşitlik (2.49) ile verilmektedir.



Amonyak (NH₃) çözelti içerisinde hidroksil (OH⁻) iyonlarının kaynağını oluşturur (Vidal ve diğ., 1999);



3. ARAŞTIRMA BULGULARI

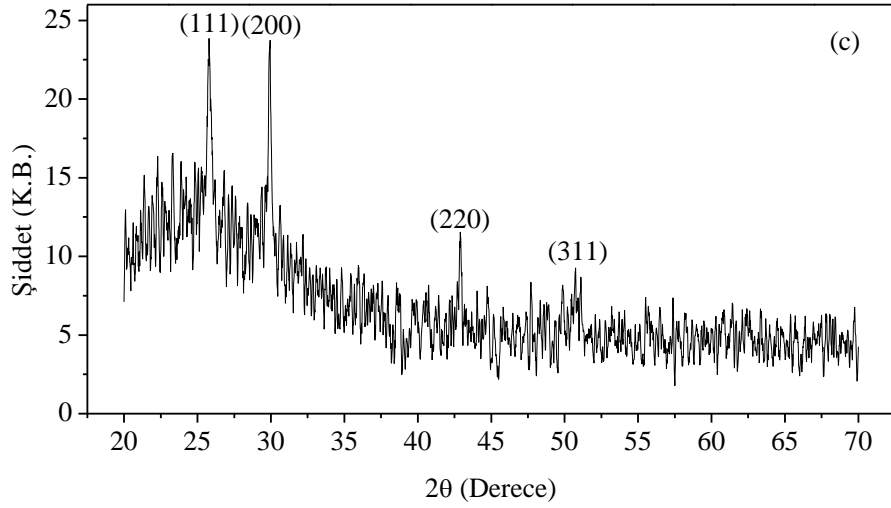
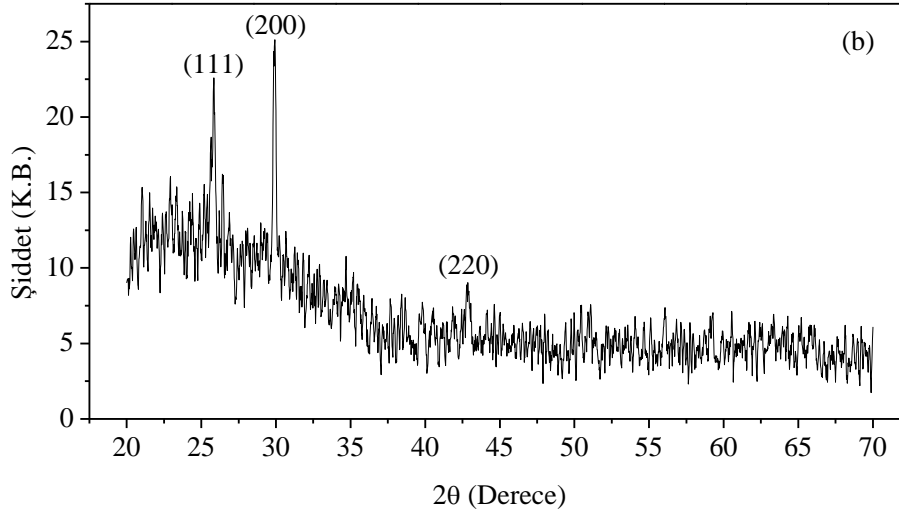
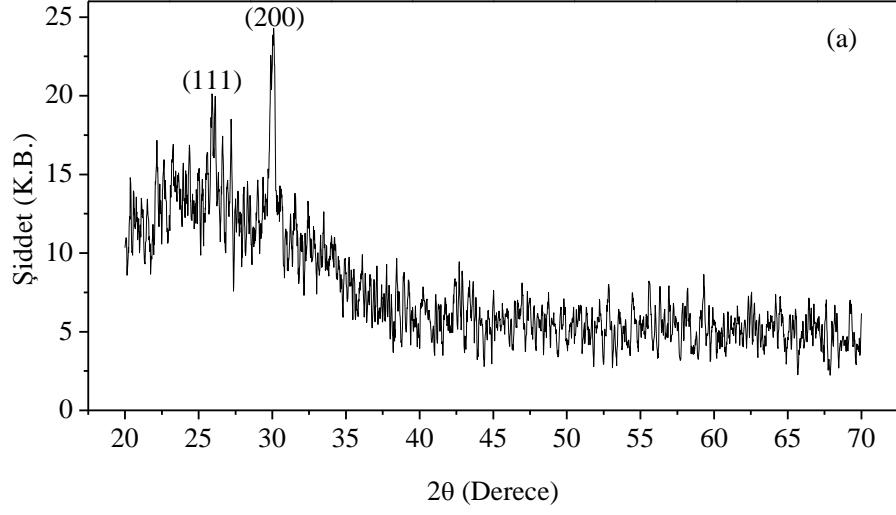
3.1. PbS Yarı İletken İnce Filmlerin X-ışını Kırınım Desenleri

PbS ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri dalgaboyu $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ olan $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ışını kullanılarak 40 kV'da ve 30 mA'de çalışan Rigaku RadB model X-ışını kırınım cihazı (XRD) ile alınmıştır. Filmlerin kırınım desenleri $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ açı aralıklarında elde edilmiştir. Bu desenlerin incelenmesi ile filmlerin kristal yapısı hakkında bilgi elde edinilebilir. Kırınım desenlerindeki piklerin şiddetlerinin büyük ve pik şiddetlerinin yarı genişliklerinin küçük olması kristallenmenin iyi olduğu anlamına gelir. Tersine ise materyalin amorf yapıya sahip olduğunu gösterir. Bu çalışmada elde edilen PbS filmlerinin X-ışını kırınım desenlerinde piklerin üzerinde ilgili düzlemlerin Miller indisleri belirtilmiştir.

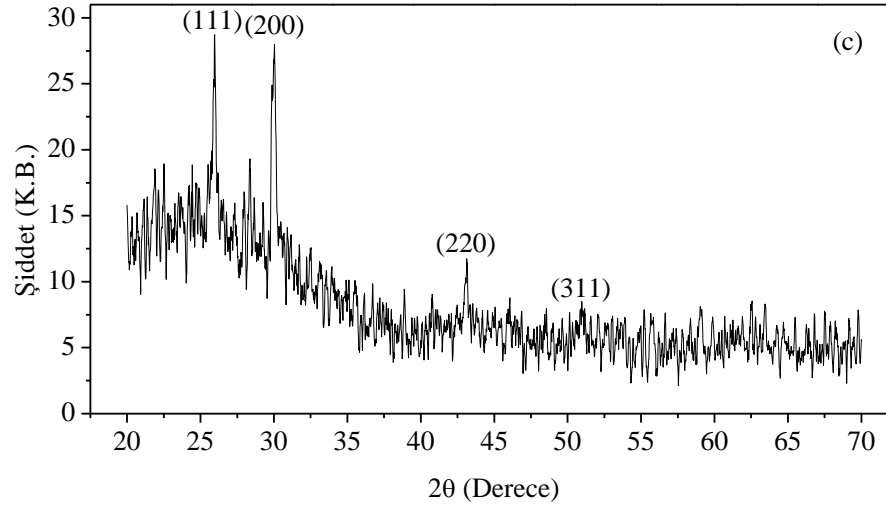
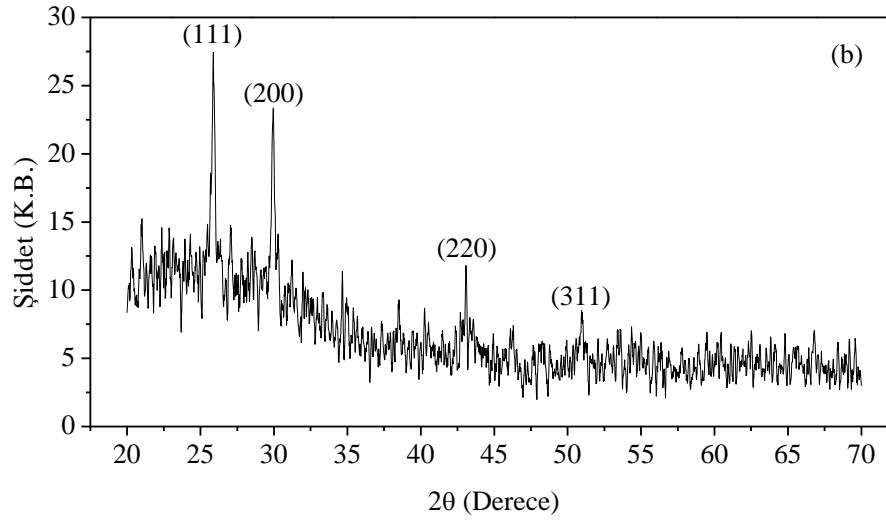
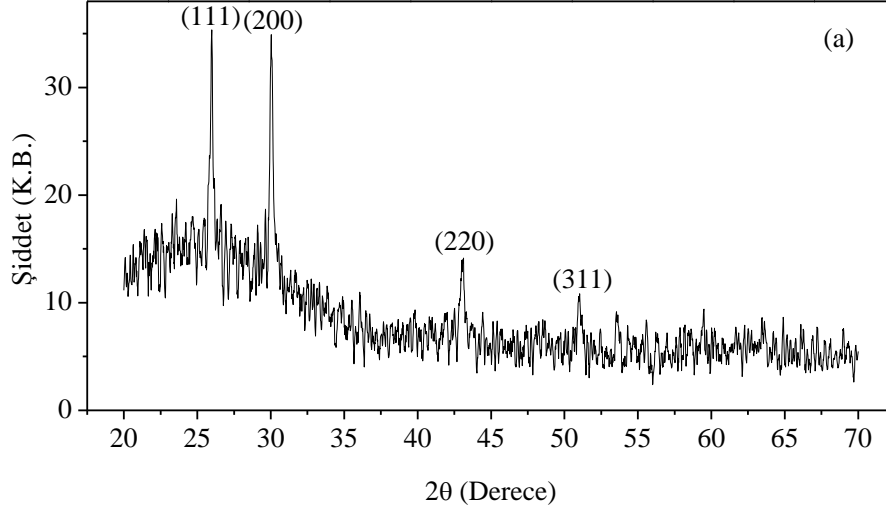
a) Deney 1 sonucunda elde edilen PbS filmlerin x-ışını kırınım desenleri: Şekil 3.1 ve 3.2 deney 1 sonucunda farklı konsantrasyonlarda ve 60°C 'de 1 saat tavlansarak elde edilen PbS ince filmlerine ait X-ışını kırınım desenlerini göstermektedir. X-ışını kırınım desenlerinden (111), (200), (220) ve (311) yansıma düzlemlerine ait 4 adet pik görülmektedir. Bu değerler kaya tuzu yapısındaki PbS'nin standart kartındaki (PDF no: 05-0592; $a = 5,936 \text{ \AA}$) değeri ile uyumludur. Yapısal sonuçlar literatürde verilen değerle de uyumludur (Moreno-García ve diğ., 2011). Elde edilen filmlere ait örgü sabiti değerleri aşağıda verilen Eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır (Cullity, 1978). X-ışını kırınım desenlerinden (200) düzlemi yönünde hesaplanan tane boyutu 45 nm olarak 0,02 M kurşun çözeltisi kullanılarak elde edilen numunede gözlenmiştir.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad (3.1)$$

Hesaplanan örgü sabiti değerleri 5,80 ile 5,99 Å arasında değişmiştir. Elde edilen PbS ince filmlere ait yapısal özellikler Çizelge 3.1'de verilmektedir.



Şekil 3.1. Deney 1'in hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri (a) 0,01 M, (b) 0,02 M ve (c) 0,03 M.



Şekil 3.2. Deney 1'in hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri (a) 0,04 M, (b) 0,05 M ve (c) 0,06 M.

Çizelge 3.1. Deney 1'in hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait gözlenen ve standart Bragg açısı (2θ) ve düzlemler arası mesafe (d) ile birlikte hesaplanan tane boyutları (D), yarı pik genişlikleri (FWHM) ve örgü sabitleri (a).

Pb Derişimi (M)	2θ (°) Gözlenen	d (Å) Gözlenen	2θ (°) Standart	d (Å) Standart	D (nm)	FWHM	a (Å)
0,01	25,942	3,431	25,964	3,429	8	1,127	5,94
	30,065	2,970	30,075	2,969	18	0,497	5,94
0,02	25,846	3,444	25,964	3,429	17	0,590	5,96
	29,945	2,982	30,075	2,969	45	0,270	5,96
0,03	25,768	3,455	25,964	3,429	24	0,433	5,97
	29,906	2,985	30,075	2,969	41	0,289	5,98
	42,467	2,108	43,059	2,099	34	0,364	5,97
0,04	25,825	3,447	25,964	3,429	47	0,256	5,97
	30,065	2,970	30,075	2,969	36	0,321	5,94
	43,096	2,097	43,059	2,099	19	0,574	5,94
0,05	25,825	3,447	25,964	3,429	40	0,290	5,97
	29,948	2,981	30,075	2,969	40	0,294	5,96
	43,096	2,097	43,059	2,099	59	0,262	5,94
0,06	25,942	3,432	25,964	3,429	15	0,677	5,94
	30,026	2,974	30,075	2,969	25	0,432	5,94
	43,057	2,091	43,059	2,099	24	0,468	5,94

Tercihli yönelim (P) söz konusu düzleme ait yönelimi göstermektedir. Tercihli kristal yönelimindeki artış $P(hkl)$ aşağıda verilen formül kullanılarak hesaplanabilir (Barret ve Massalski, 1980):

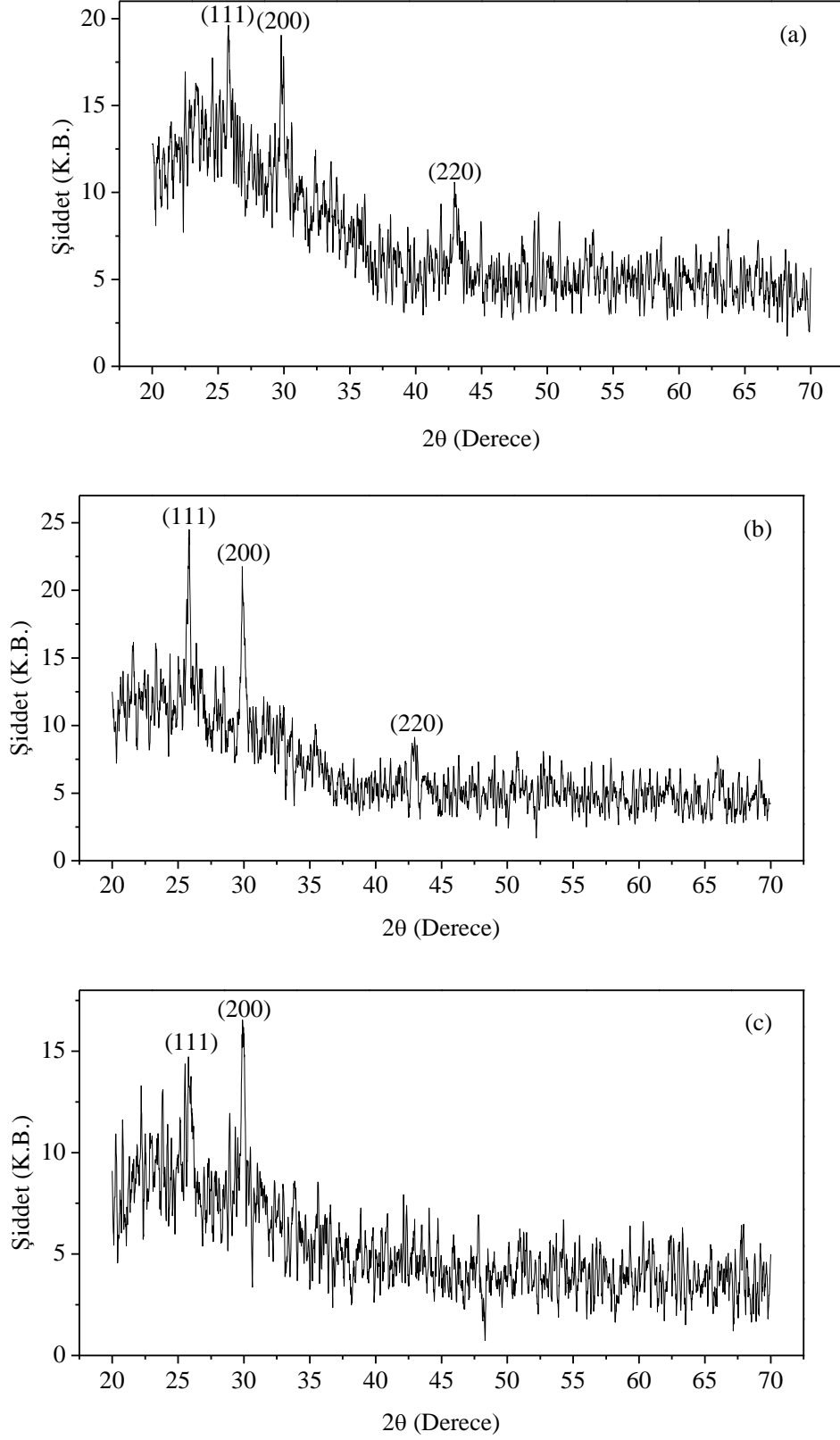
$$P(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left[\frac{1}{N} \sum_n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1} \quad (3.2)$$

Yukardaki formülde $I(hkl)$ ölçülen şiddeti $I_0(hkl)$ PDF kartındaki standart şiddeti, N yansıma numarasını n yansıma düzlemlerinin sayısını göstermektedir. Rastgele yönelmiş bir kristalde $P(hkl) = 1$. Bu değerden artış ise kristallerin bu yönde daha fazla yöneldiğini göstermektedir. Tercihli yönelimler tüm yansıma piklerin için hesaplanmıştır ve Çizelge 3.2'de verilmektedir. Çizelgede görüldüğü gibi kurşun çözeltisi 0,01 M iken en tercihli yönelim (200) düzlemi yönünde iken diğer kurşun konsantrasyonlarında elde edilen filmlerin yönelimlerinin (111) yansıma düzlemi yönünde olduğu görülmektedir.

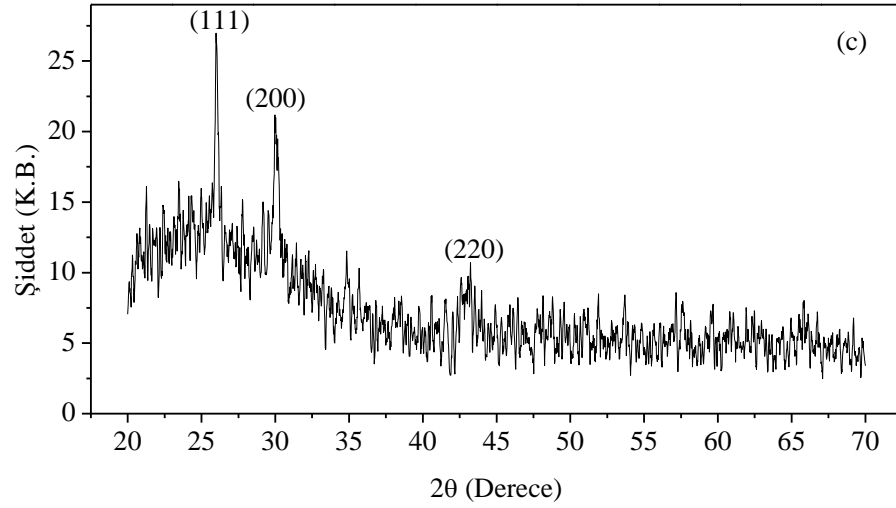
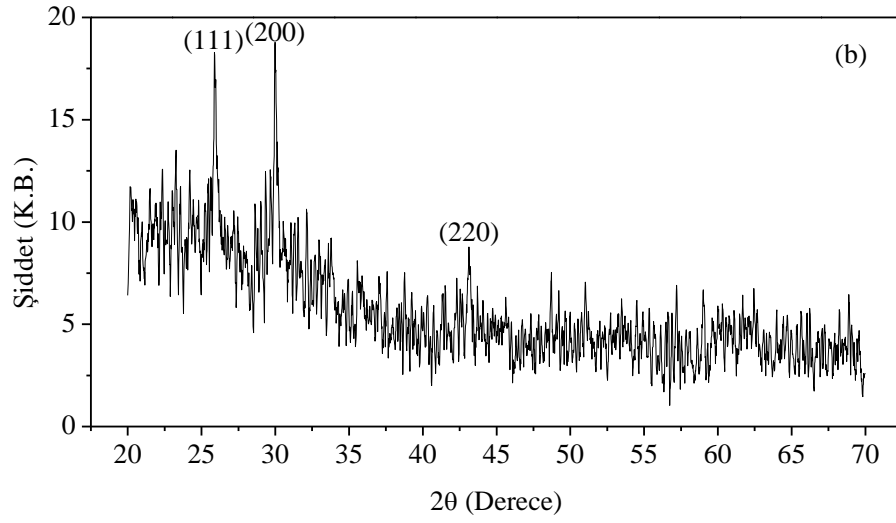
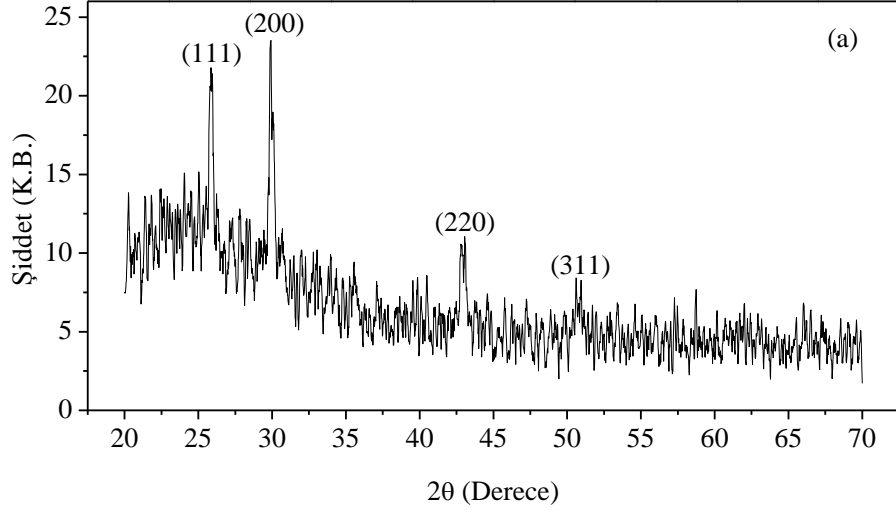
Çizelge 3.2. Deney 1'in hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait (hkl) düzlemleri, tercihli yönelimler (P) ile gözlenen ve standart şiddet değerleri.

Malzeme adı	(hkl)	P	Gözlenen şiddetler	Standart şiddetler
1	(111)	1,00	20,10	84
	(200)	1,01	24,29	100
3	(111)	1,18	22,17	84
	(200)	1,14	24,68	100
	(220)	0,73	9,03	57
5	(111)	1,22	23,85	84
	(200)	0,20	23,72	100
	(220)	0,16	11,53	57
	(311)	0,17	7,36	35
8	(111)	1,32	34,75	84
	(200)	1,10	33,92	100
	(220)	0,81	13,99	57
	(311)	0,81	8,87	35
10	(111)	1,32	27,44	84
	(200)	0,92	23,34	100
	(220)	0,84	11,81	57
	(311)	0,96	8,38	35
11	(111)	1,26	28,82	84
	(200)	1,04	28,11	100
	(220)	0,78	11,75	57
	(311)	0,89	8,25	35

b) Deney 2 sonucunda elde edilen PbS filmlerin x-ışını kırınım desenleri: Şekil 3.3 ve 3.4 deney 2 sonucunda farklı konsantrasyonlarda ve oda sıcaklığında bekletilerek elde edilen PbS ince filmlerine ait x-ışını kırınım desenlerini göstermektedir. Bu şekillerden görüldüğü gibi en iyi kristallenme Şekil 3.4(a)'da görülmektedir. (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine ait 4 adet yansıma piki elde edilmiştir. Bu değerler kaya tuzu (NaCl) yapısındaki PbS'nin standart kartındaki (PDF no: 05-0592; $a = 5,936 \text{ \AA}$) değeri ile uyumludur. Yapısal sonuçlar literatürde verilen değerle de uyumludur (Moreno-García ve diğ., 2011). X-ışını kırınım desenlerinden (200) düzlemi yönünde hesaplanan tane boyutu 26 nm olarak 0,03 M kurşun çözeltisi kullanılarak elde edilen numunede gözlenmiştir. Tüm düzlemler için hesaplanan örgü sabitinin ise $5,80 \text{ \AA}$ ile $5,99 \text{ \AA}$ arasında değiştiği hesaplanmıştır. Elde edilen PbS ince filmlere ait yapısal özellikler Çizelge 3.3'de verilmektedir.



Şekil 3.3. Deneysel hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri (a) 0,01 M, (b) 0,02 M ve (c) 0,03 M.

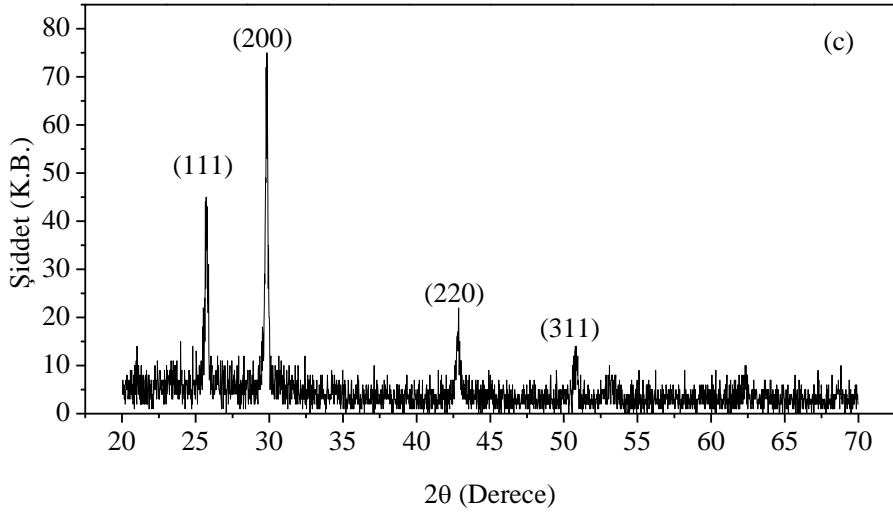
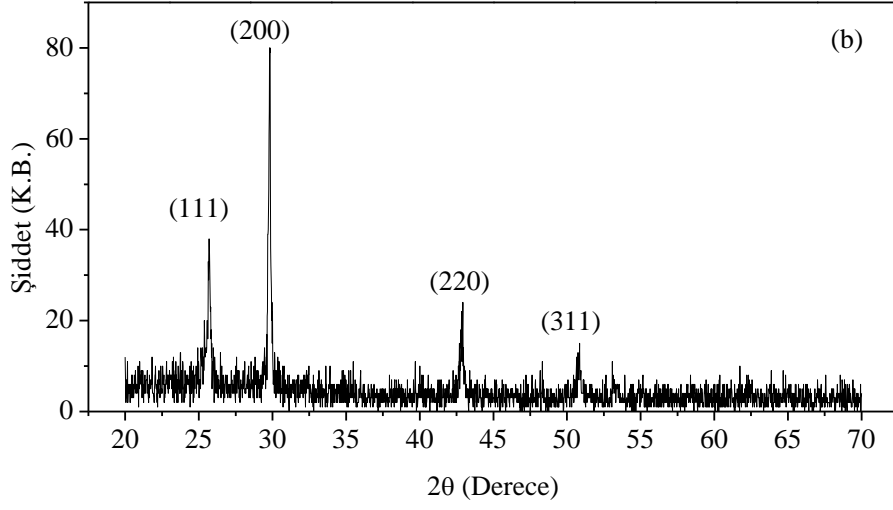
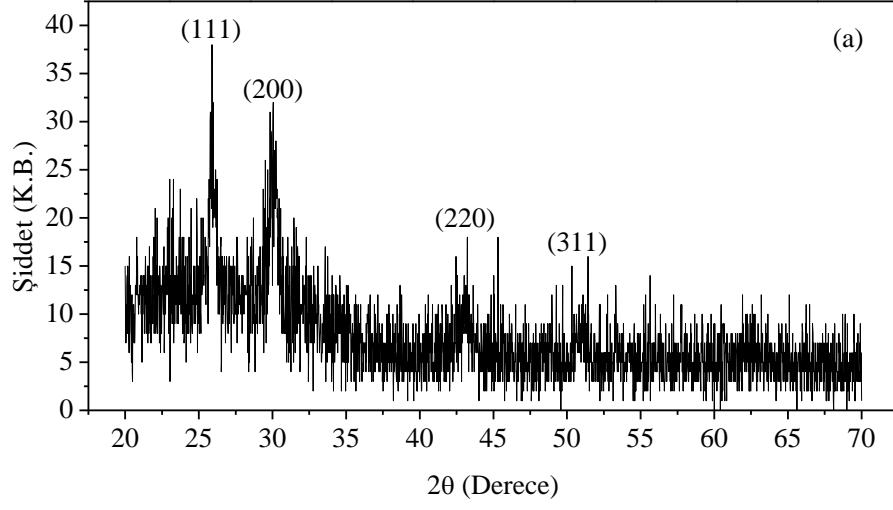


Şekil 3.4. Deneysel hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri (a) 0,04 M, (b) 0,05 M ve (c) 0,06 M.

Çizelge 3.3. Deney 2'nin hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait gözlenen ve standart Bragg açısı (2θ) ve düzlemlere arası mesafe (d) ile birlikte hesaplanan tane boyutları (D), yarı pik genişlikleri (FWHM) ve örgü sabitleri (a).

Pb Derişimi (M)	2θ (°) Gözlenen	d (Å) Gözlenen	2θ (°) Standart	d (Å) Standart	D (nm)	FWHM	a (Å)
0,01	25,747	3,457	25,964	3,429	13	0,733	5,99
	29,901	2,985	30,075	2,969	25	0,426	5,98
0,02	25,825	3,447	25,964	3,429	18	0,576	5,97
	29,948	2,981	30,075	2,969	12	0,821	5,96
	43,018	2,101	43,059	2,099	19	0,571	5,94
0,03	25,825	3,447	25,964	3,429	14	0,721	5,97
	29,948	2,981	30,075	2,969	26	0,407	5,96
	44,107	2,052	43,059	2,099	141	0,194	5,80
0,04	25,846	3,439	25,964	3,429	20	0,509	5,96
	29,906	2,985	30,075	2,969	25	0,428	5,96
	42,940	2,105	43,059	2,099	20	0,547	5,94
0,05	25,924	3,439	25,964	3,429	24	0,438	5,96
	30,023	2,974	30,075	2,969	35	0,329	5,96
0,06	26,020	3,422	25,964	3,429	22	0,470	5,92
	29,987	2,977	30,075	2,969	13	0,740	5,96
	43,096	2,097	43,059	2,099	11	0,948	5,94

c) Deney 3 sonucunda elde edilen PbS filmlerin x-ışını kırınım desenleri: Şekil 3.5 deney 3 sonucunda 0,05 M kurşun ve 0,06 M sülfür kullanılarak farklı döngü sayılarında elde edilen ve etüvde 60 °C'de bir saat kurutulmuş PbS ince filmlerine ait x-ışını kırınım desenlerini göstermektedir. X-ışını kırınım desenlerinde (111), (200), (220) ve (311) düzlemleri yönünde ve $2\theta \approx 25,78$ $2\theta \approx 29,84$ ve $2\theta \approx 42,92$ $2\theta \approx 50,85$ olmak üzere dört adet pik görülmektedir. XRD sonuçları literatür değerleri ile de uyumludur (Obaid ve diğ., 2013). Çizelge 3.4'te görüldüğü gibi örgü sabiti değerleri 5,91 Å'dan 5,99 Å'a kadar değişmektedir. Bu şekillerden görüldüğü gibi en iyi kristallenme (200) yansıma düzlemi yönünde 111 nm tane boyutu ile A_2 nolu numunede görülmektedir (Çizelge 3.4). Çizelge 3.5'e bakıldığında ise tercihli yönelimin A_1 nolu numunede (111) düzlemi yönünde iken A_2 ve A_3 nolu numunelerde (200) düzlemi yönünde olduğu görülmektedir. Çizelge 3.4'te görüldüğü gibi örgü sabiti değerleri 5,91 Å'dan 5,99 Å'a kadar değişmektedir.



Şekil 3.5.Deney 3'ün hazırlama şartlarında farklı döngü sayılarında elde edilen PbS ince filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri (a) 15 kez, (b) 20 kez ve (c) 30 kez.

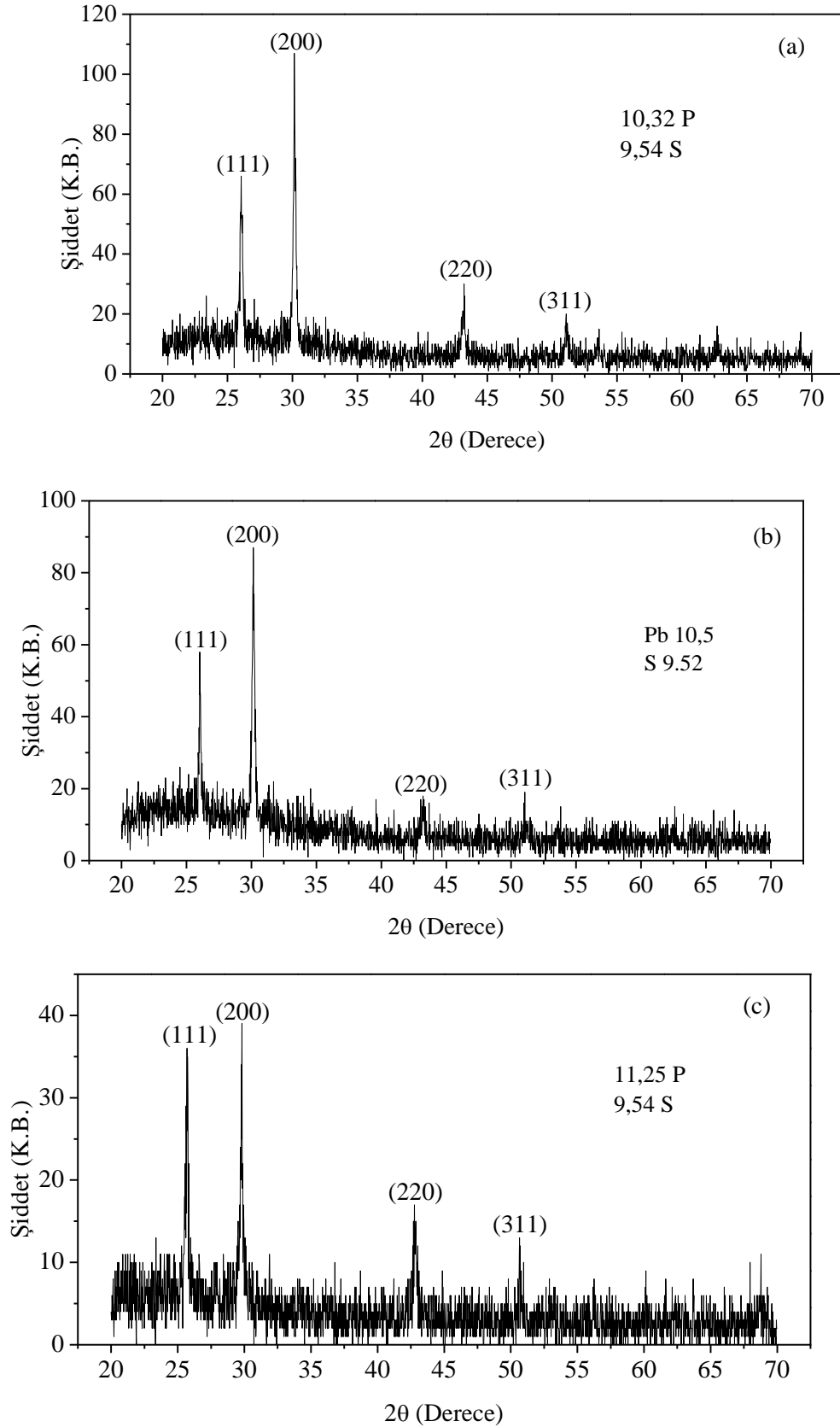
Çizelge 3.4. Deney 3'ün hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince filmlere ait gözlenen ve standart 2θ ve d ile birlikte hesaplanan D ve FWHM değerleri.

Numune	2θ (°) Gözlenen	d (Å) Gözlenen	2θ (°) Standart	d (Å) Standart	D (nm)	FWHM	a (Å)
A ₁	25,903	3,437	25,964	3,429	17	0,604	5,96
	30,026	2,974	30,075	2,969	16	0,632	5,94
	43,251	2,090	43,059	2,099	17	0,628	5,91
	50,987	1,790	50,978	1,790	-	-	5,94
A ₂	25,690	3,465	25,964	3,429	70	0,197	5,99
	29,828	2,999	30,075	2,969	111	0,166	5,98
	42,867	2,108	43,059	2,099	53	0,276	5,97
	50,830	1,795	50,978	1,790	36	0,374	5,94
A ₃	25,729	3,460	25,964	3,429	44	0,266	5,99
	29,828	2,993	30,075	2,969	71	0,205	5,98
	42,867	2,108	43,059	2,099	61	0,258	5,97
	50,752	1,797	50,978	1,790	40	0,349	5,95

Çizelge 3.5. Deney 3'ün hazırlama şartlarında farklı daldırma sayılarında elde edilmiş PbS ince filmlerine ait (hkl) düzlemleri, tercihli yönelimler (P) gözlenen ve standart şiddet değerleri.

Numune adı	(hkl)	P	Gözlenen şiddetler	Standart şiddetler
A ₁	(111)	1,34	38	84
	(200)	0,96	32	100
	(220)	0,75	14	57
	(311)	0,96	11	35
A ₂	(111)	0,85	37	84
	(200)	1,54	80	100
	(220)	0,81	24	57
	(311)	0,83	15	35
A ₃	(111)	1,04	45	84
	(200)	1,44	75	100
	(220)	0,75	22	57
	(311)	0,77	14	35

d) Deney 4 sonucunda elde edilen PbS filmlerin x-ışını kırınım desenleri: Şekil 3.6 deney 4 sonucunda 0,02 M kurşun ve 0,06 M sülfür kullanılarak farklı pH değerlerinde elde edilen etüvde 60 °C'de bir saat kurutulmuş PbS ince filmlerine ait x-ışını kırınım desenlerini göstermektedir.



Şekil 3.6. Deneý 4'ün hazırlama şartlarında kurşunun farklı pH değerlerinde elde edilen PbS ince filmlerine ait x-ışını kırınım desenleri (a) pH = 10,32; (b) pH = 10,50 ve (c) pH = 11,25.

X-ışını kırınım desenlerinden (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerinde ve $2\theta \approx 25,90$ $2\theta \approx 30,08$ ve $2\theta \approx 42,93$ $2\theta \approx 50,98$ olmak üzere dört adet pik görülmektedir. Bu değerler kaya tuzu (NaCl) yapısındaki PbS'nin standart kartındaki (PDF no: 05-0592; $a = 5,936 \text{ \AA}$) değerleri ile uyumludur. Elde edilen yapısal sonuçlar literatürle uyumluluk göstermektedir (Kumar ve diğ., 2009; Chaudhuri ve diğ., 2005; Larramendi ve diğ., 2001). Çizelge 3.6'da görüldüğü gibi en iyi kristallenme (200) düzlemi göz önüne alındığında tane boyutu 73 nm ile B₃ nolu numunede gözlenmiştir. Örgü sabiti değeri 5,91 Å'dan 5,99 Å'a kadar değişmektedir.

Çizelge 3.6. Deney 4'ün hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait gözlenen ve standart 2θ ve d ile birlikte hesaplanan D ve FWHM değerleri.

Numune	2θ (°) Gözlenen	d (Å) Gözlenen	2θ (°) Standart	d (Å) Standart	D (nm)	FWHM	a (Å)
B ₁	26,041	3,4190	25,964	3,4290	58	0,231	5,92
	30,140	2,96267	30,075	2,9690	63	0,220	5,92
	43,179	2,09347	43,059	2,099	37	0,347	5,91
	51,104	1,78588	50,978	1,7900	36	0,378	5,94
B ₂	26,041	3,41896	25,964	3,4290	76	0,189	5,92
	30,140	2,96267	30,075	2,9690	58	0,231	5,92
	43,101	2,09708	43,059	2,099	21	0,524	5,94
	51,065	1,78716	50,978	1,7900	28	0,445	5,94
B ₃	25,708	3,46247	25,964	3,4290	46	0,259	5,99
	29,793	2,99262	30,075	2,9690	73	0,202	5,98
	42,823	2,11002	43,059	2,099	32	0,191	5,97
	50,681	1,79980	50,978	1,7900	101	0,235	5,97

Çizelge 3.7'de görüldüğü gibi tercihli yönelim B₁ ve B₂ nolu numunelerde (200) düzlemi yönündeyken B₃ nolu numunede (111) düzlemi yönündedir. Tercihli yönelim B₁ ve B₂ nolu numunelerde 1,45 iken B₃ nolu numunede 1,16 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 3.7. Deney 4'ün hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait (hkl) düzlemleri, tercihli yönelimler (P), gözlenen ve standart şiddet değerleri.

Numune adı	(hkl)	P	Gözlenen şiddetler	Standart şiddetler
B ₁	(111)	1,07	66	84
	(200)	1,45	107	100
	(220)	0,71	30	57
	(311)	0,77	20	35
B ₂	(111)	1,15	58	84
	(200)	1,45	87	100
	(220)	0,18	17	57
	(311)	0,32	19	35
B ₃	(111)	1,16	36	84
	(200)	1,05	39	100
	(220)	0,81	17	57
	(311)	1,00	13	35

3.2. PbS Filmlerin SEM Görüntüleri ve EDX Analizleri

Yarıiletken film şeklinde elde edilen bir malzemenin yüzeysel özellikleri, gerek optiksel gerekse elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu durum ise malzemenin opto-elektronik aygıtlarda kullanım verimini etkileyecek önemli bir faktördür. Bu sebeplerden dolayı elde edilen filmlerin yüzeysel özellikleri ayrıntılı bir şekilde analiz edilmelidir. Bunun için kullanılan en yaygın tekniklerden birisi taramalı elektron mikroskopudur (SEM). SEM incelemesi sonucunda elde edilen filmin pürüzlülüğü, tabana tutunması, homojenliği ve yüzey kusurları hakkında bilgi edinilebilir.

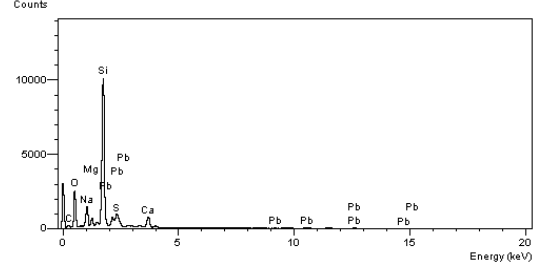
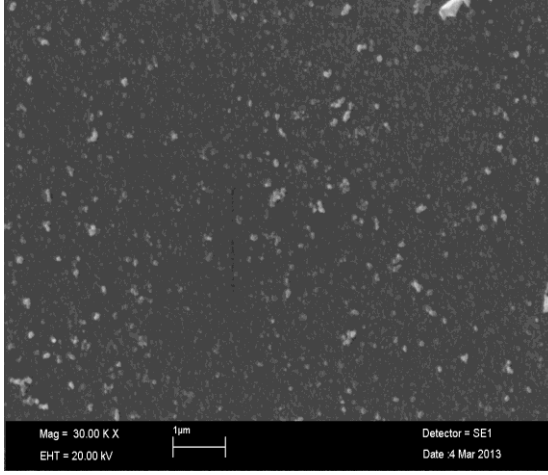
PbS ince filmlerinde yüzey görüntüleri numune yüzeyleri altın-paladyum alaşımı ile kaplandıktan sonra ikincil elektron görüntüleri alınarak incelenmiştir. PbS filmlerin yüzey görüntüleri 20 kV'da çalışan EVO40-LEO SEM cihazı kullanılarak 30000× büyütmelerde alınmıştır. SEM ile elde edilen yüzey görüntülerinde istenilen bölgeye ait kimyasal analizde yapılabilmektedir. Bunun için kullanılan tekniklerden biri de x ışınları enerji dağılımıdır (EDX). EDX analizinde beklenen elementlerin yanında film içerisinde var olan diğer elementlerde tespit edilmektedir. Elde edilen PbS ince filmlerin kimyasal analizleri SEM cihazına bağlı EDX dedektörü ile tespit edilmiştir.

a) Deney 1 sonucunda elde edilen PbS filmlerine ait SEM görüntüleri ve EDX analizleri: Şekil 3.7 ve 3.8 farklı kurşun konsantrasyonlarda elde edilen PbS ince filmlerin EDX analizlerini ve 30000x büyütme oranlarında alınmış SEM mikro görüntülerini göstermektedir. Şekillerde cam alttabanların PbS filmle homojen bir şekilde kaplandığı ve

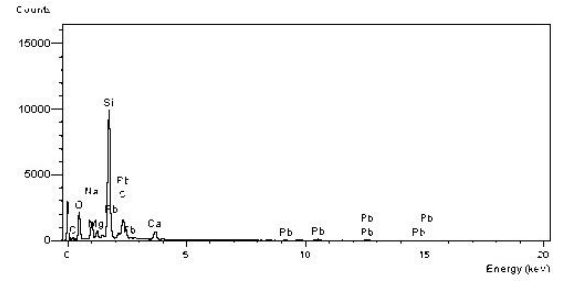
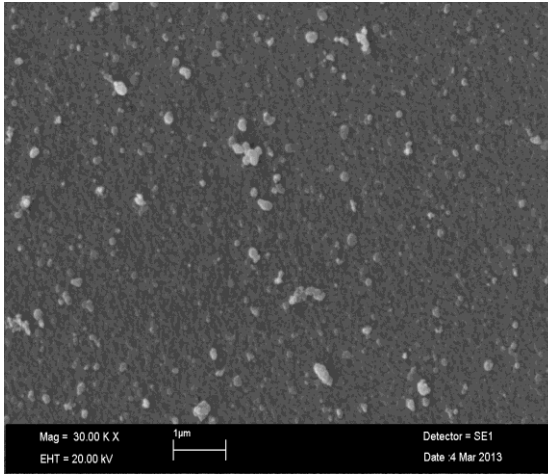
taneler arasında boşlukların olmadığı görülmektedir. Oldukça küçük küresel yapıdaki taneciklerin boyutu kurşun çözeltisinin konsantrasyonu 0,01 M'dan 0,06 M'a arttıkça büyümüş, daha gözle görünür hale gelmiştir. Çizelge 3.8 ise elde edilen filmlerin EDX analizlerini göstermektedir. Çizelgede verilen Pb ve S atomlarına ait atomik yüzdeler ile S/Pb oranları göz önüne alındığında deney 1 sonucunda elde edilen stokiyometrik oran (S/Pb) 0,01 M kurşun çözeltisinden elde edilen filmde oldukça düşükken (0,13) bu oran kurşun çözeltisinin derişimi arttıkça 0,92 değerine kadar artmıştır.

Çizelge 3.8. Deney 1'in hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait % S, % Pb, S/Pb oranları ve (200) düzlemine ait tane boyutları.

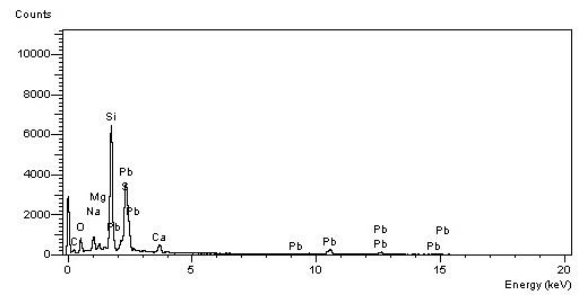
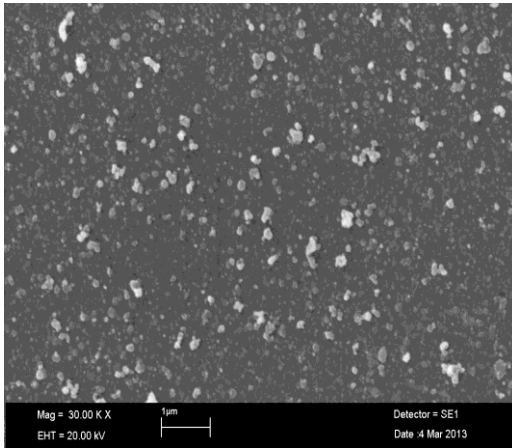
Pb, Derişim (M)	Element (%)		S/Pb	D (nm), XRD (200) düzlemi
	S	Pb		
0,01	0,08	0,63	0,13	18
0,02	1,06	1,33	0,80	45
0,03	4,90	5,18	0,95	41
0,04	3,22	3,94	0,82	36
0,05	1,87	3,54	0,53	40
0,06	3,10	3,38	0,92	25



(a)

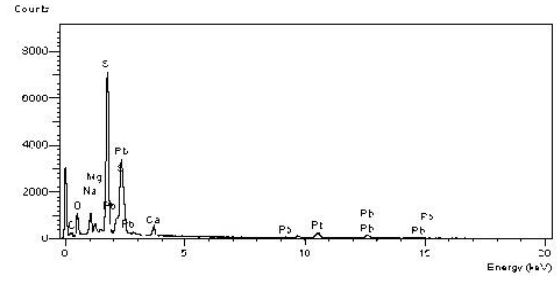
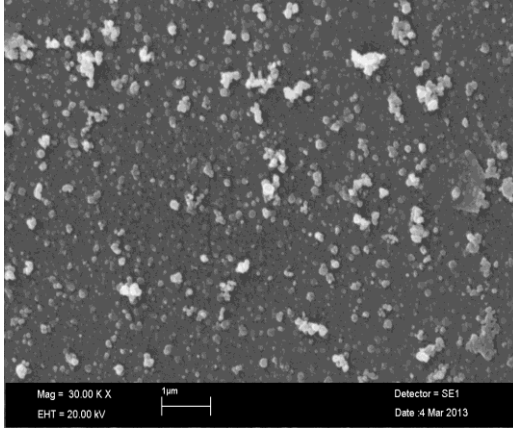


(b)

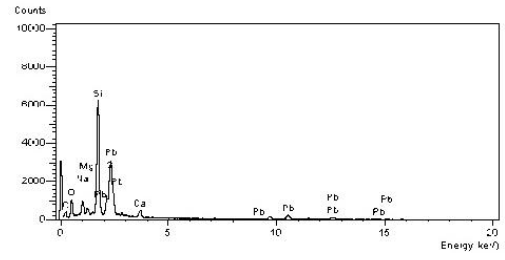
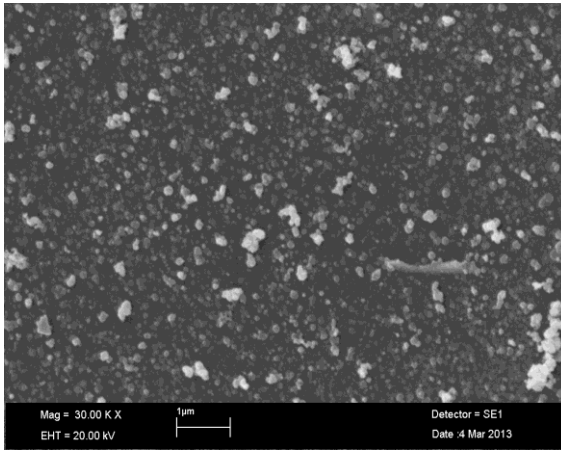


(c)

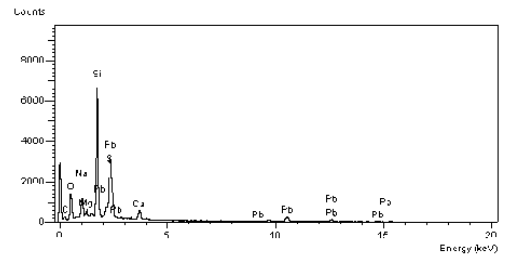
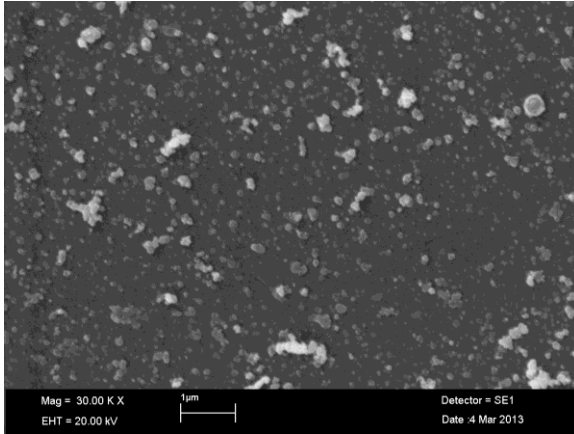
Şekil 3.7. Deney 1'in hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait SEM görüntüleri ve EDX analizleri (a) 0,01 M, (b) 0,02 M ve (c) 0,03 M.



(a)



(b)



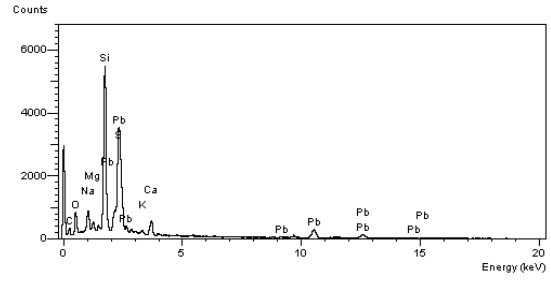
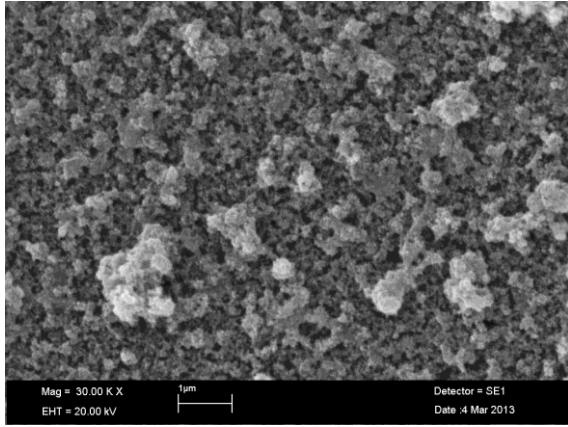
(c)

Şekil 3.8. Deneysel hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait SEM görüntüleri ve EDX analizleri (a) 0,04 M, (b) 0,05 M ve (c) 0,06 M.

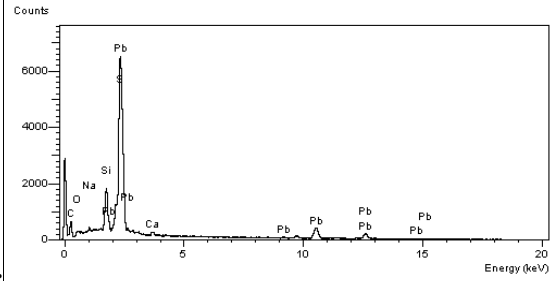
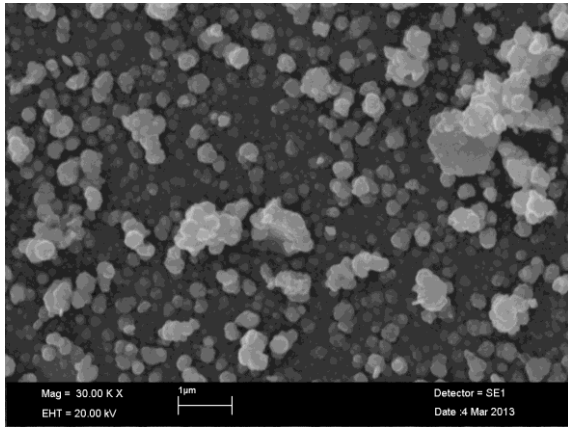
b) Deney 3 sonucunda elde edilen PbS filmlerine ait SEM görüntüleri ve EDX analizleri: Şekil 3.9 farklı daldırma sürelerinde elde edilen PbS filmlerin yüzey mikrografiklerine ve EDX analizlerine aittir. Şekil 3.9(a) daldırma süresi en az olan filmin yüzey görüntüsünün gözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Şekil 3.9(b) ve (c) ise filmlerin cam alttaban üzerinde homojen bir şekilde yayıldığını ve küreye benzeyen yapıda (sekiz köşeli) tanelerden oluştuğunu göstermektedir. Benzer görüntülere literatürde de rastlanmıştır (Puioš ve diğ., 2002; Kumar ve diğ., 2009). SEM mikrografiklerinden büyüyen tanelerin bir köşeden diğer köşeye olan uzaklıkları ölçüldüğünde A₂ nolu numune için 185 nm ve A₃ nolu numune için 261 nm olarak hesaplanmıştır (Çizelge 3.9). SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi SILAR döngü sayısı arttıkça 15 kez (A₁) daldırmada taneler gözlenmezken 20 kez (A₂) daldırmada taneler oluşmaya başlamıştır. Tane boyutu 30 kez (A₃) daldırmada gittikçe artmıştır. Çizelge 3.9.'da görüldüğü gibi Pb ve S atomlarına ait atomik yüzdeler ile S/Pb oranları da SILAR döngü sayısı arttıkça artmıştır.

Çizelge 3.9. Deney 3'ün hazırlama şartlarında farklı daldırma sürelerinde elde edilen PbS ince filmlerine ait % S, % Pb, S/Pb oranları ile tane boyutları.

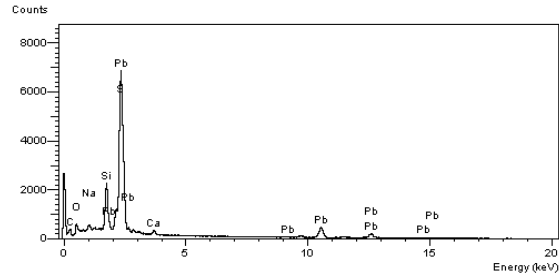
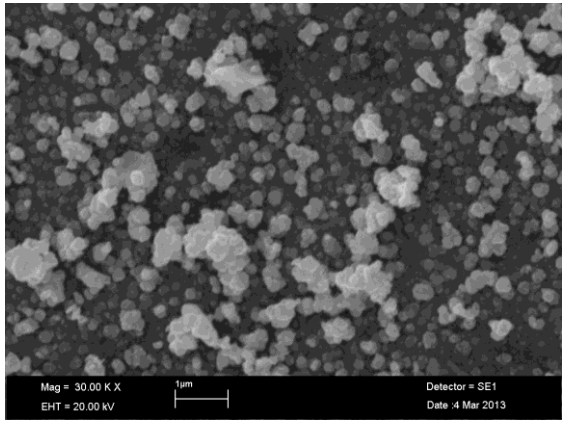
Numune	Element (%)		S/Pb	D (nm), SEM	D (nm), XRD (002) düzlemi
	S	Pb			
A ₁	3,64	4,93	0,74	-	16
A ₂	8,46	10,62	0,80	185	111
A ₃	11,00	13,12	0,84	261	71



(a)



(b)



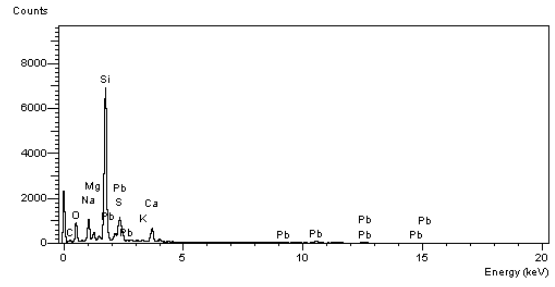
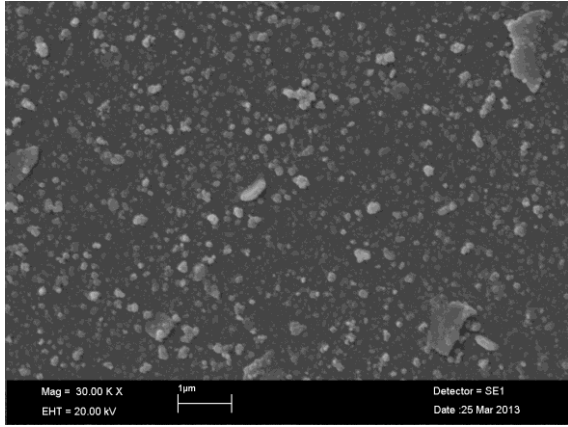
(c)

Şekil 3.9. Deneý 3'ün hazırlama şartlarında farklı daldırma sayılarında elde edilen PbS ince filmlerine ait SEM görüntüleri ve EDX analizleri (a) 15 kez, (b) 20 kez ve (c) 30 kez.

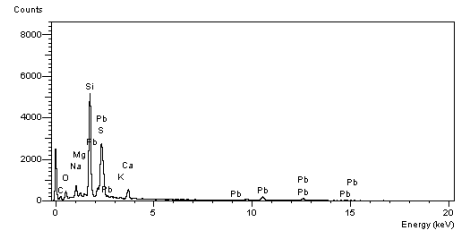
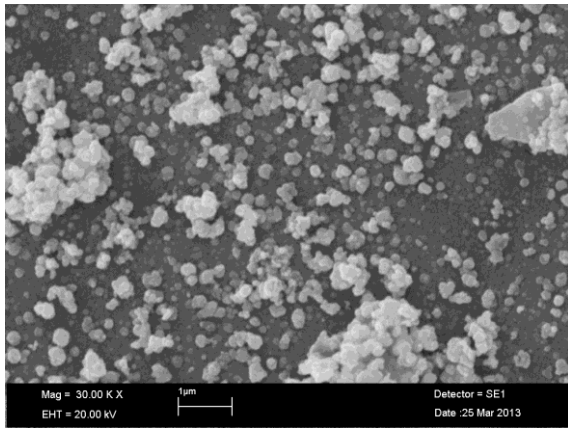
c) **Deney 4 sonucunda elde edilen PbS filmlerine ait SEM görüntüleri ve EDX analizleri:** Şekil 3.10 kurşun çözeltisinin farklı pH değerlerinde elde edilen filmlerin yüzey görüntülerini ve EDX analizlerini göstermektedir. Şekil 3.10(a) pH değeri en az olan (pH = 10,32) filme aittir. Şekilde görüldüğü gibi alttabanın yüzeyi çökmeden kaynaklanan büyük kütleli yapılarla birlikte daha çok küreye benzeyen (sekiz köşeli) tanelerle kaplanmıştır (Puioš ve diğ., 2002; Kumar ve diğ., 2009). Şekil 3.10(b)'de (pH = 10,52) ise tanelerin büyümesi daha belirgin bir hal almıştır. Büyüyen tanelerin bir köşeden diğer köşeye olan uzaklıkları ölçüldüğünde B₁ için 71 nm, B₂ için ise 129 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 3.10(c) pH'si en yüksek olan (11,25) filmin yüzey görüntüsünü göstermektedir. Burada büyüyen tanelerin görüntüsü bozulmaya başlamıştır. Çizelge 3.10'da görüldüğü gibi Pb ve S atomlarına ait atomik yüzdeler ile S/Pb oranları kurşun çözeltisinin pH değeri arttıkça artmıştır.

Çizelge 3.10. Deney 4'ün hazırlama şartlarında farklı pH değerlerinde elde edilen PbS ince filmlerine ait % S, % Pb, S/Pb oranları ile tane boyutları.

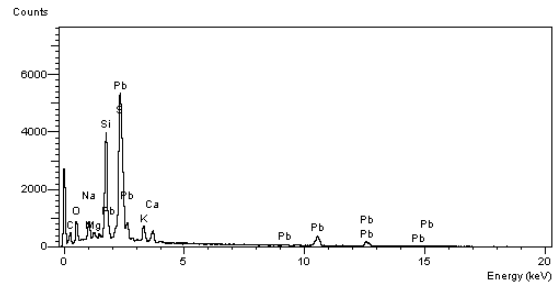
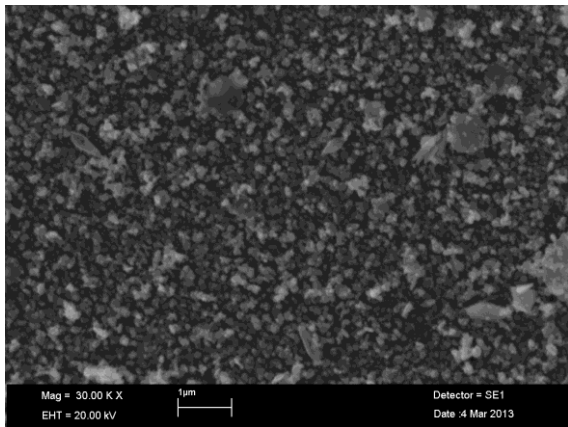
Numune	Element (%)		S/Pb	D (nm), SEM	D (nm), XRD (002) düzlemi
	S	Pb			
B ₁	0,87	1,27	0,69	71	63
B ₂	4,32	5,54	0,78	129	58
B ₃	5,84	6,02	0,97	-	73



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.10. Deney 4'ün hazırlama şartlarında kurşun çözeltilisinin pH değerleri değiştirilerek elde edilen PbS ince filmlerine ait SEM görüntüleri ve EDX analizleri (a) pH = 10,32, (b) pH = 10,50 ve (c) pH = 11,25.

3.3. PbS Yarı İletken Filmlerin Optik Özellikleri

Elde edilen filmlerin yansımaya spektrumları (R), geçirgenlik (T) ve soğurma (A) spektrumları kullanılarak aşağıda verilen formülden hesaplanmıştır (Pankove, 1971):

$$T = (1 - R)^2 \exp(-A) \quad (3.3)$$

PbS ince filmlerin elde edilen temel soğurma spektrumu verilerinden yararlanılarak $n = 1/2, 3/2, 2$ ve 3 değerleri için $(\alpha h\nu)^{1/n} \sim h\nu$ değişim grafiği çizilmiştir. En uygun grafikler $n = 2$ değerinde elde edildiğinden geçişler direkt bant geçişleridir.

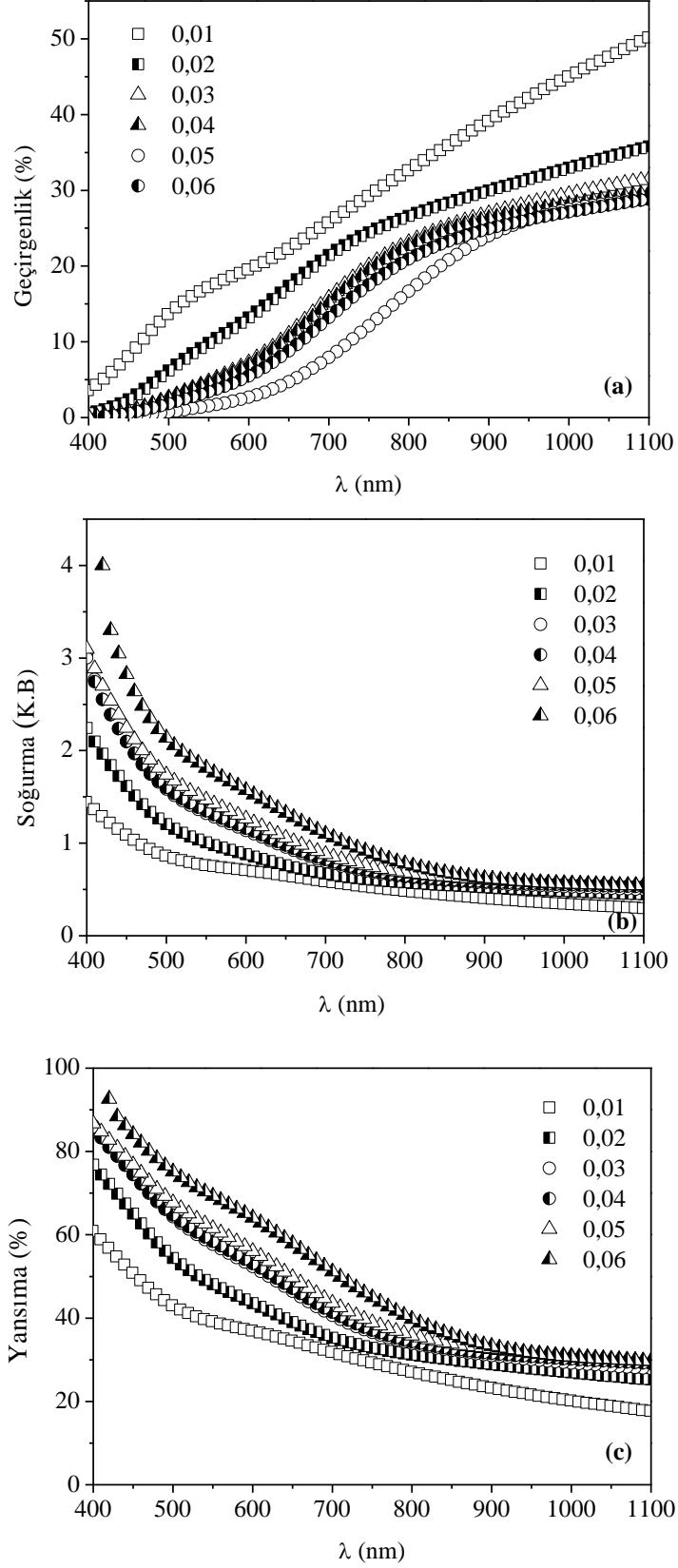
Optik sabitlerden kırılma indisi (n) ve sönüm katsayısı (k) güneş pillerinde kullanılacak malzemelerin optik özelliklerinin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Bu sebepten dolayı bu parametreler aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (3.4)$$

$$n = \frac{1 + R}{1 - R} + \sqrt{\frac{4R}{(1 - R)^2} - k^2} \quad (3.5)$$

Yapılan deneylere ait filmlerin optik özellikleri ile ilgili bilgiler aşağıda detaylı bir şekilde verilmektedir.

a) Deney 1 sonucunda elde edilen PbS ince filmlerin optik özellikleri: Elde edilen filmlerin yansımaya, geçirgenlik ve soğurma spektrumları Şekil 3.11'de görülmektedir. Şekil 3.11(a) deney 1 sonucunda elde edilen PbS ince filmlerin geçirgenlik spektrumlarını göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi geçirgenlik değeri görünür bölgede ($\lambda = 600$ nm) artan kurşun çözeltilisinin konsantrasyonu ile % 19,79 değerinden % 2,69 değerine azalmıştır.



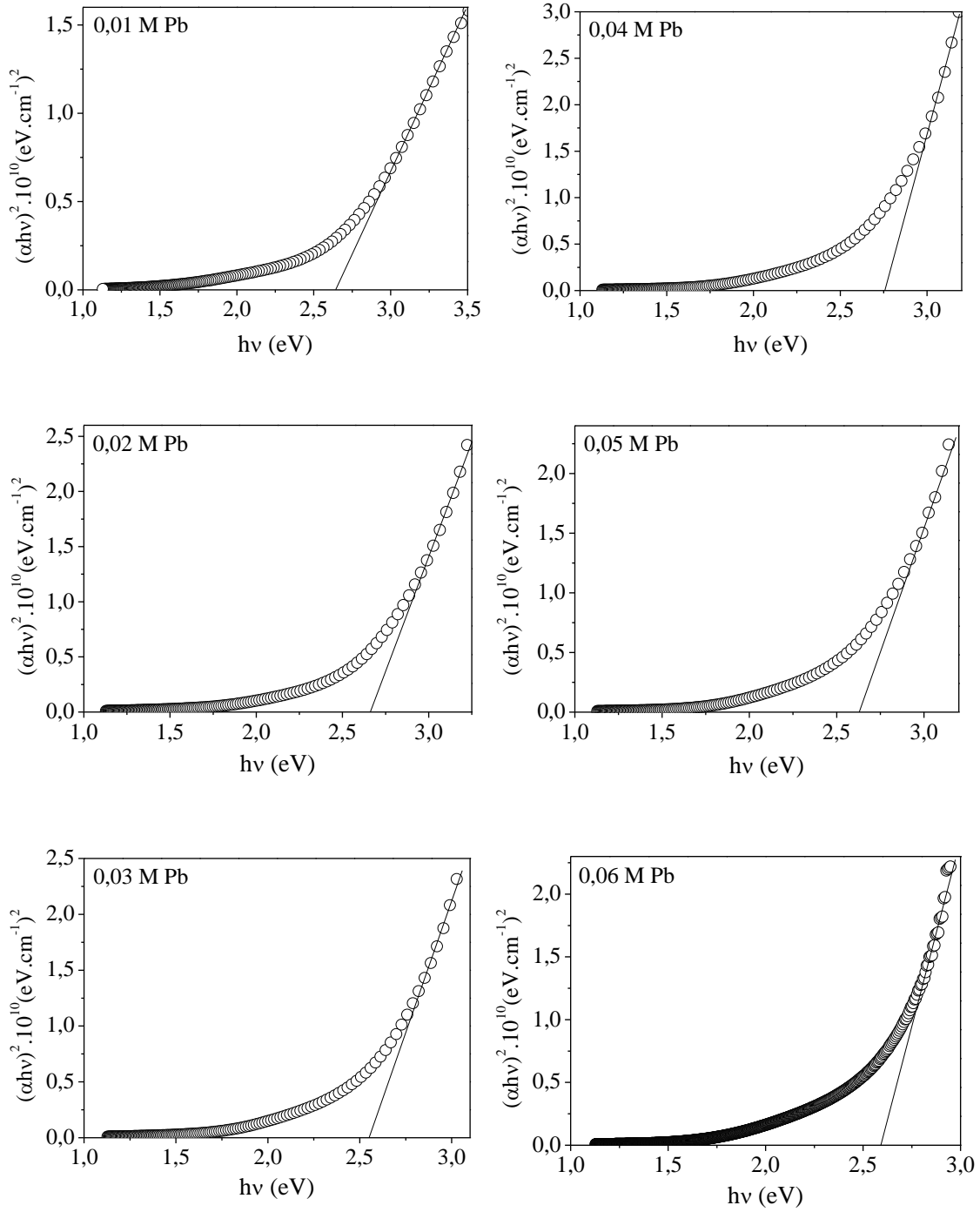
Şekil 3.11. Deney 1'in hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait (a) geçirgenlik, (b) soğurma ve (c) yansıma spektrumları.

Şekil 3.11(b) deney 1 sonucunda elde edilen PbS ince filmlerin temel soğurma spektrumlarını göstermektedir. Soğurma 750 nm dalgaboyundan başlayarak 400 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Elde edilen tüm numunelerin 750 nm dalgaboyundan büyük dalgaboylarında hemen hemen geçirgen, 750 nm dalgaboylarından küçük dalgaboylarında ise soğurucu özellik gösterdiği görülmektedir.

Şekil 3.12. deney 1 sonucunda farklı konsantrasyonlar kullanılarak elde edilen PbS yarıiletken filmlerine ait $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi hv 'ye göre değişim grafiklerini göstermektedir. Şekillerden grafiğin lineer kısmının hv eksenini kestiği noktadan hesaplanan yasak enerji aralığının 2,55 eV ile 2,76 eV arasında değiştiği görülmektedir. Sulu çözeltiden kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak, bant aralığı değerleri literatürde 0,78 eV ile 3,91 eV arasında hesaplanmıştır (Jana ve diğ., 2008; Kaci ve diğ., 2010a,b,c; 2011). PbS ince filmleri için elde edilen yasak enerji aralığı değerlerinin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.11. Deney 1'in hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait kalınlıklar, yasak enerji aralıkları, kırılma indisleri, sönüm katsayıları, reel ve sanal dielektrik sabitleri ($\lambda = 600$ nm).

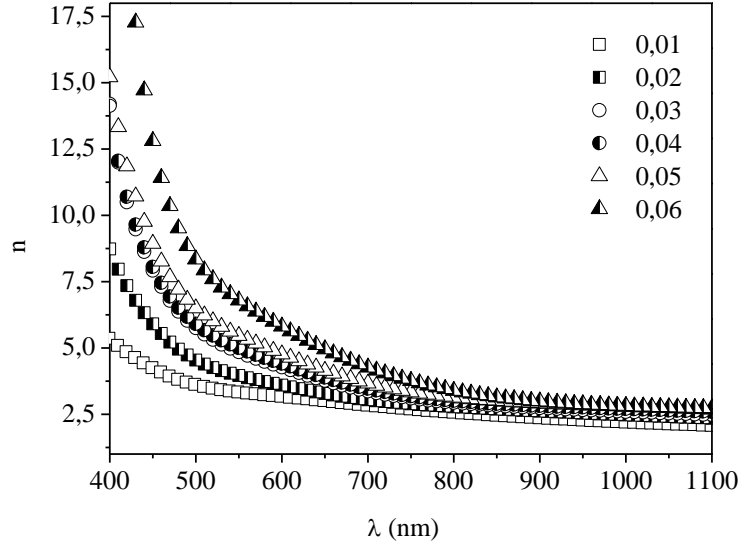
Pb derişimi (M)	t (nm)	E_g (eV)	n	k	ϵ_1	ϵ_2
0,01	480	2,64	3,17	0,69	9,56	4,40
0,02	517	2,66	3,59	0,80	12,28	5,76
0,03	551	2,55	4,27	0,97	17,29	8,31
0,04	607	2,76	4,41	0,90	18,60	7,94
0,05	676	2,63	4,76	0,88	21,92	8,38
0,06	732	2,59	5,81	1,01	32,71	11,75



Şekil 3.12. Deney 1'in hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi ($h\nu$)'ye göre grafikleri.

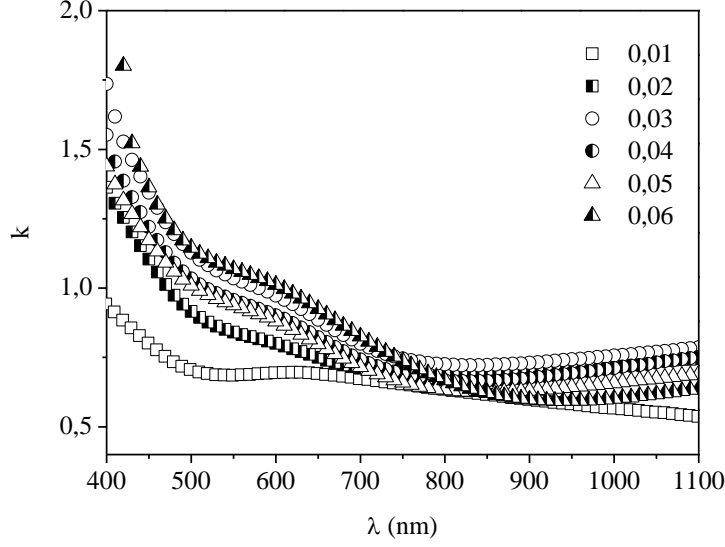
Şekil 3.13 deney 1 sonucunda elde edilen PbS ince filmlerine ait kırılma indisinin dalgaboyuna göre değişimini göstermektedir. Çizelge 3.11'de görüldüğü gibi görünür bölgede

($\lambda = 600$ nm) hesaplanan kırılma indisi artan konsantrasyon ile birlikte 3,17 değerinden 5,81 değerine artmıştır. Görünür bölgede elde edilen kırılma indisi değeri literatürde verilen 3,921 değeriyle uyumludur. Seghaier ve diğ. (2006) kırılma indisi değerini 2,5 olarak hesaplamışlardır.



Şekil 3.13. Deney 1'in hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait kırılma indisinin dalgaboyuna göre değişim grafiği.

Şekil 3.14 deney 1 sonucunda elde edilen PbS ince filmlerine ait sönüm katsayısının dalgaboyuna göre değişimini göstermektedir. Çizelge de görüldüğü gibi görünür bölgede ($\lambda = 600$ nm) hesaplanan sönüm katsayısı 0,69 değerinden 1,01 değerine artmıştır.



Şekil 3.14. Deney 1'in hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait sönüm katsayısının dalgaboyuna göre değişim grafiği.

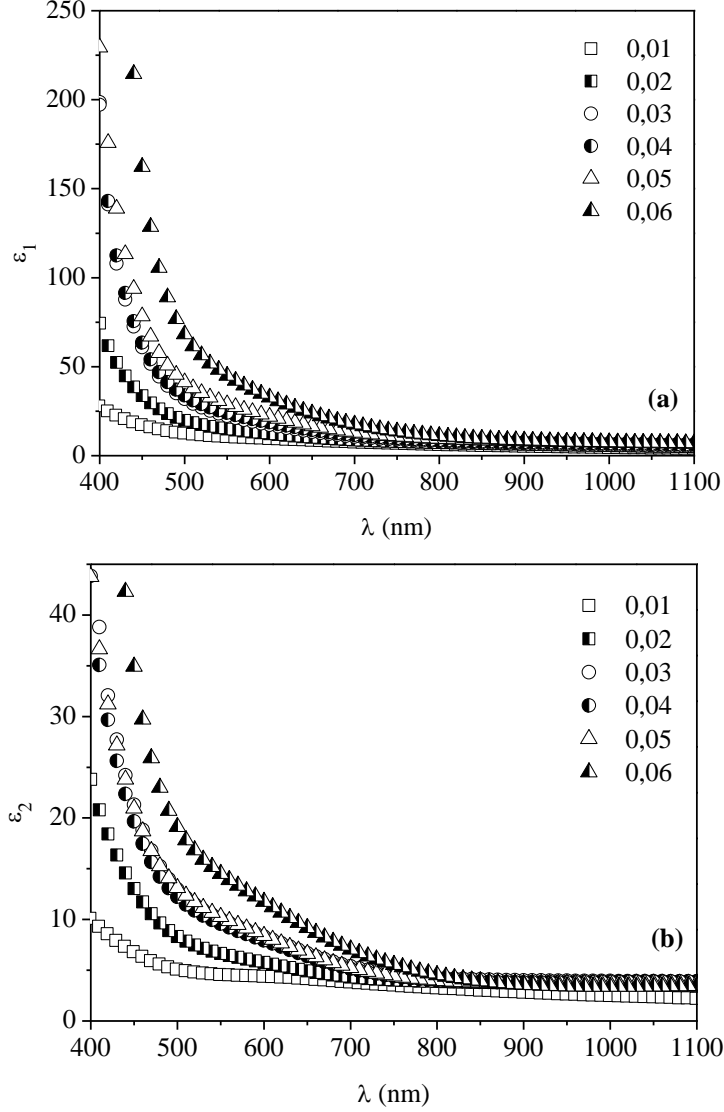
Elde edilen filmlerin optik özellikleri onların dielektrik özellikleri ile yakından bağlantılıdır. Bu sebeple elde edilen filmlere ait reel ve sanal dielektrik sabitleri Eşitlik 3.6 ve 3.7 kullanılarak hesaplanmıştır (Wiktorczyk, 2002):

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (3.6)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk \quad (3.7)$$

Şekil 3.15(a) deney 1 sonucunda elde edilen PbS ince filmleri için dielektrik sabitinin reel (ε_1) kısmının dalgaboyuna göre değişimini göstermektedir. Çizelge 3.11.'de görüldüğü gibi görünür bölgede ($\lambda = 600$ nm) hesaplanan reel dielektrik sabiti artan konsantrasyon miktarı ile 9,56 değerinden 32,71 değerine artmıştır.

Şekil 3.15(b) ise deney 1 sonucunda elde edilen PbS ince filmleri için dielektrik sabitinin sanal (ε_2) kısmının dalgaboyuna göre değişimini göstermektedir. Çizelge 3.11.'de görüldüğü gibi görünür bölgede ($\lambda = 600$ nm) hesaplanan sanal dielektrik sabiti artan konsantrasyon miktarı ile 4,40 değerinden 11,75 değerine artmıştır.

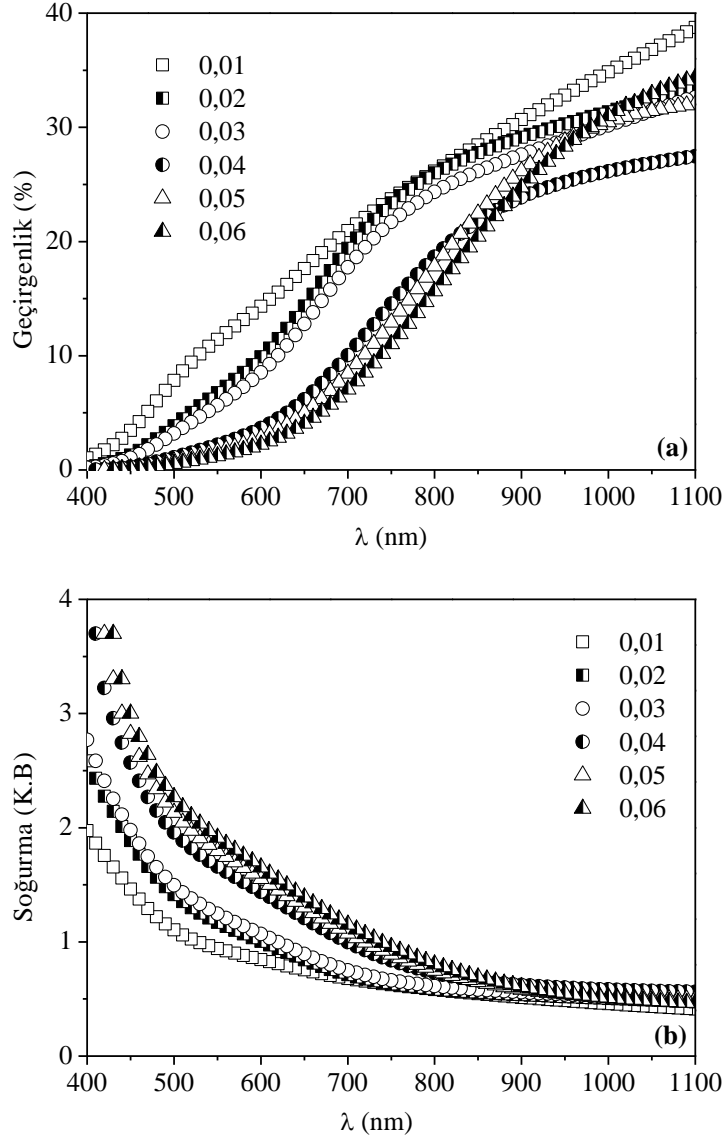


Şekil 3.15. Deney 1'in hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait reel (a) ve sanal (b) dielektrik sabitlerinin dalgaboyuna göre değişimleri.

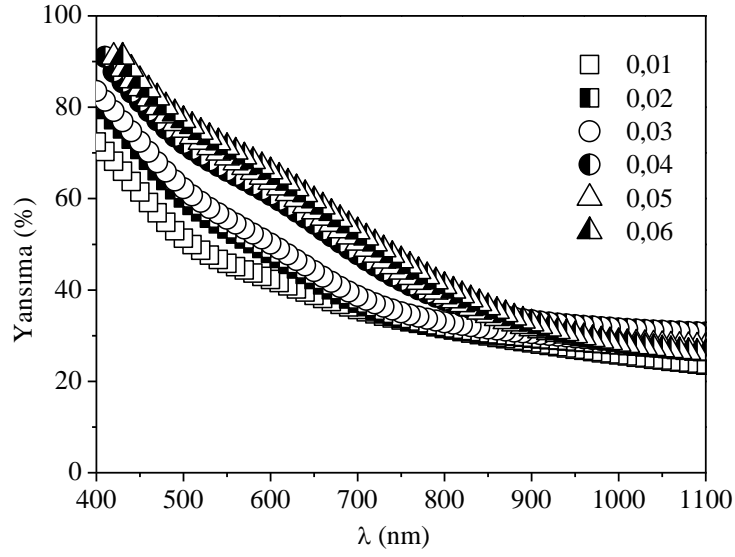
b) Deney 2 sonucunda elde edilen PbS ince filmlerin optik özellikleri: Şekil 3.16 deney 2 sonucunda farklı konsantrasyonlarda ve oda sıcaklığında bekletilerek elde edilen PbS ince filmlerin geçirgenlik ve soğurma spektrumlarını göstermektedir. Şekil 3.16(a)'da görüldüğü gibi geçirgenlik değeri 600 nm dalgaboyunda artan konsantrasyon miktarı ile % 14,35 değerinden % 1,77 değerine azalmıştır.

Şekil 3.16(b)'de ise soğurma 750 nm dalgaboyundan başlayarak 400 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Elde edilen tüm numunelerin 750 nm dalgaboyundan büyük dalgaboylarında hemen hemen geçirgen, 750 nm dalgaboylarından küçük

dalgaboylarında ise soğurucu özellik gösterdiği görülmektedir. Elde edilen filmlere ait yansıma spektrumları geçirgenlik ve soğurma verileri kullanılarak hesaplanmıştır (Şekil 3.17).



Şekil 3.16. Deney 2'nin hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait (a) geçirgenlik ve (b) soğurma spektrumları.

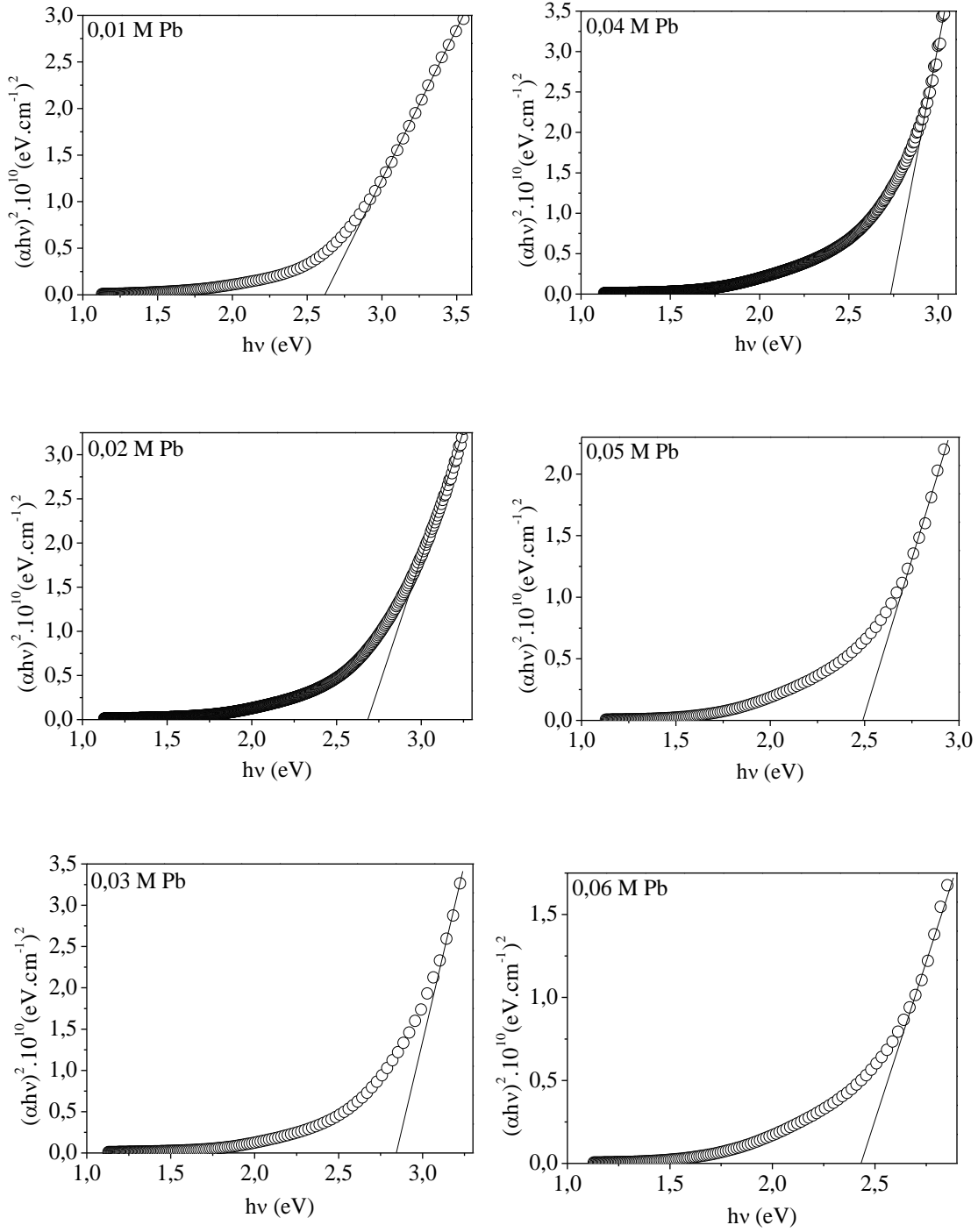


Şekil 3.17. Deney 2'nin hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince yansıtma spektrumları.

Şekil 3.18 deney 2 sonucunda elde edilen PbS yarıiletken filmlerine ait $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişim grafiklerini göstermektedir. Yasak enerji aralığının 2,43 eV ile 2,84 eV arasında değiştiği görülmektedir (Çizelge 3.12). Kimyasal depolama yöntemi kullanılarak elde edilen PbS ince filmlerin yasak enerji aralığı literatürde 1,96 - 2,30 eV arasında hesaplanmıştır (Abbas ve diğ., 2011).

Çizelge 3.12. Deney 2'nin hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait kalınlıklar, yasak enerji aralıkları, kırılma indisleri, sönüm katsayıları, reel ve sanal dielektrik sabitleri ($\lambda = 600$ nm).

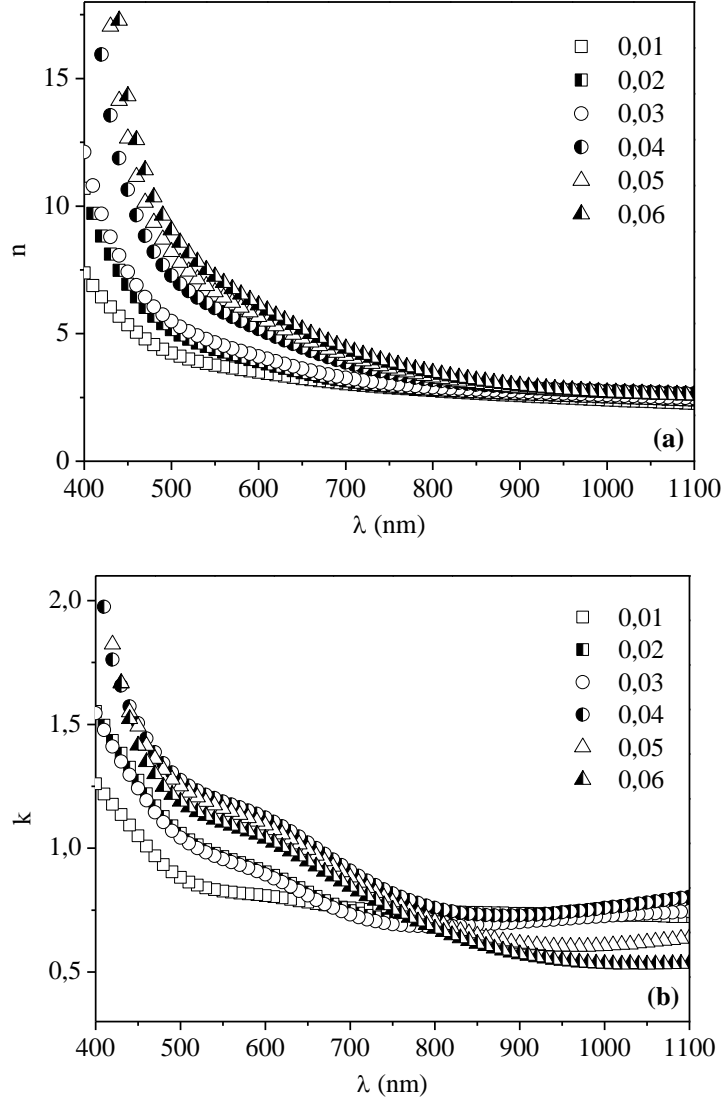
Pb Derişimi (M)	t (nm)	E_g (eV)	n	k	ϵ_1	ϵ_2
0,01	492	2,62	3,48	0,81	11,49	5,63
0,02	523	2,68	3,90	0,90	14,38	7,05
0,03	563	2,84	4,11	0,89	16,08	7,35
0,04	603	2,73	5,18	1,12	25,59	11,64
0,05	669	2,50	5,66	1,09	30,80	12,35
0,06	749	2,43	6,11	1,04	36,26	12,70



Şekil 3.18. Deney 2'nin hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi ($h\nu$)'ye göre grafikleri.

Şekil 3.19(a) deney 2 sonucunda elde edilen PbS ince filmlerine ait kırılma indisinin dalgaboyuna göre değişimini göstermektedir. Çizelge 3.12'de görüldüğü gibi görünür bölgede ($\lambda = 600$ nm) hesaplanan kırılma indisi artan kurşun konsantrasyonu ile 3,48 değerinden 6,11

değerine yükselmiştir. Görünür bölgede elde edilen kırılma indisi değeri literatürde elde edilen 2,5 değerinden biraz yüksek bulunmuştur (Seghaier ve diğ., 2006).

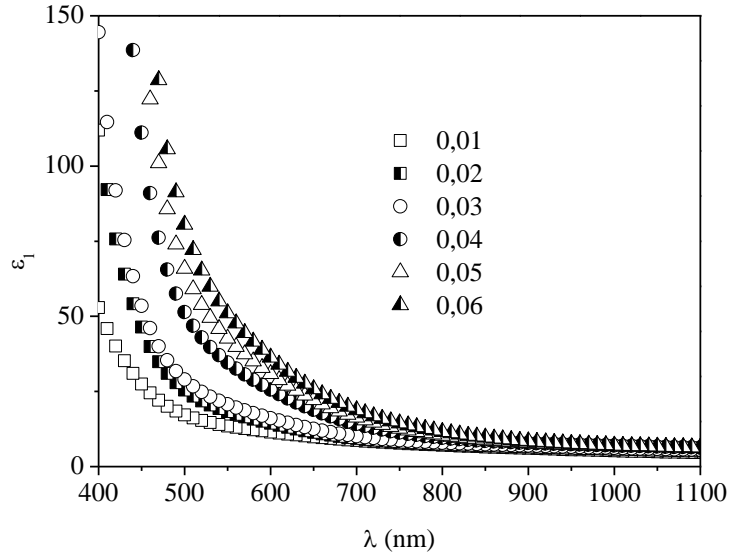


Şekil 3.19. Deney 2'nin hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait (a) kırılma indisi ve (b) sönüm katsayısının dalgaboyuna göre değişimleri.

Şekil 3.19(b) deney 2 sonucunda elde edilen PbS ince filmlerine ait sönüm katsayısının dalgaboyuna göre değişimini göstermektedir. Çizelge de görüldüğü gibi 600 nm dalgaboyunda hesaplanan sönüm katsayısı 0,81 değeri ile 1,12 değeri arasındadır.

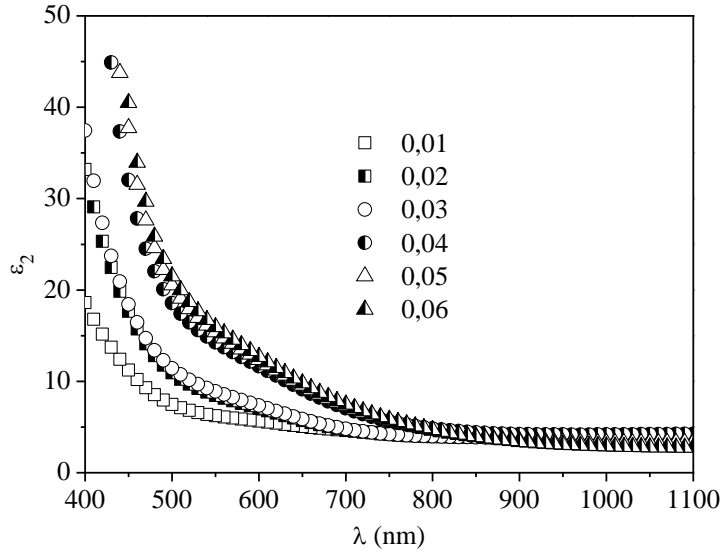
Şekil 3.20 deney 2 sonucunda elde edilen PbS ince filmleri için dielektrik sabitinin reel (ϵ_1) kısmının dalgaboyuna göre değişimini göstermektedir. Çizelge 3.12'de görüldüğü gibi

görünür bölgede ($\lambda = 600$ nm) hesaplanan reel dielektrik sabiti artan kurşun konsantrasyonu miktarı ile 11,49 değerinden 36,26 değerine artmıştır.



Şekil 3.20. Deneysel hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait reel dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişim grafiği.

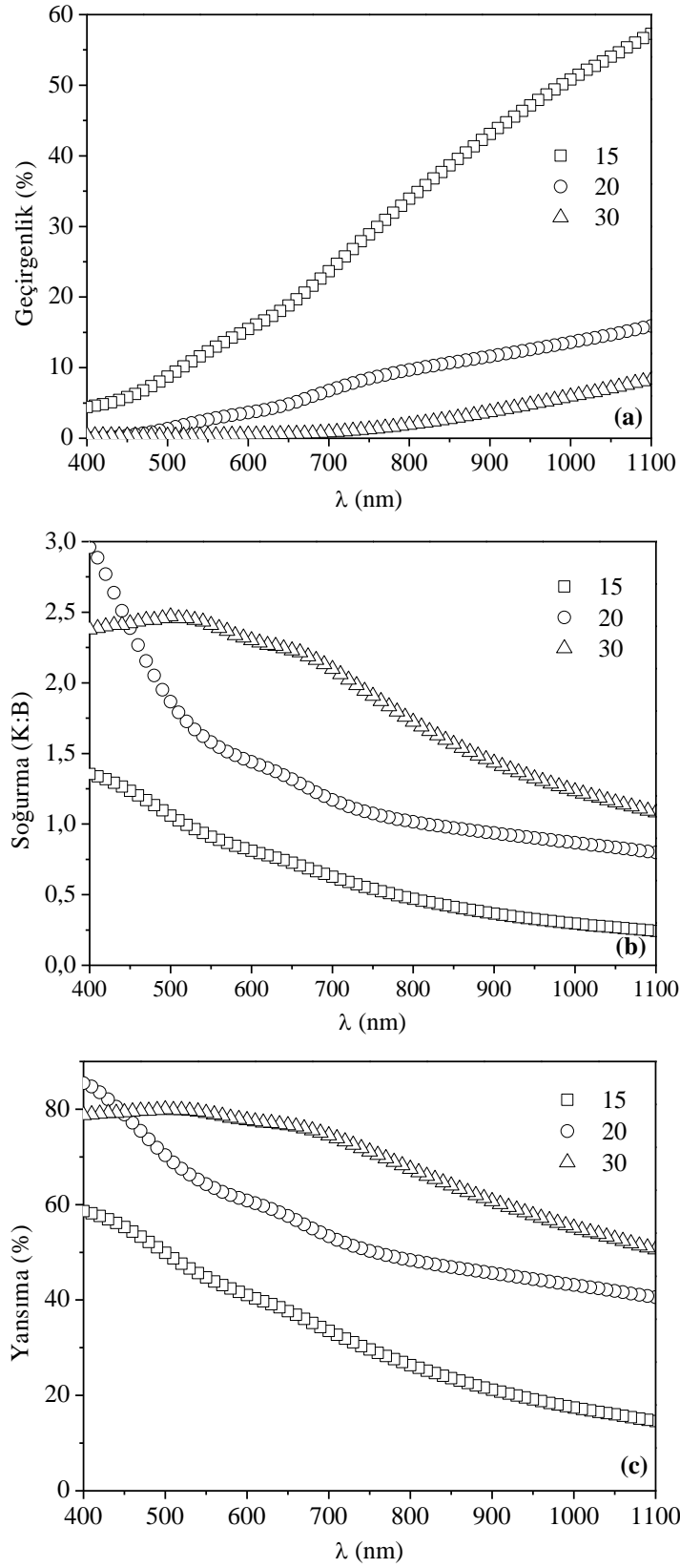
Şekil 3.21 ise deney 2 sonucunda elde edilen PbS ince filmleri için dielektrik sabitinin sanal (ϵ_2) kısmının dalgaboyuna göre değişimini göstermektedir. Çizelgede görüldüğü gibi görünür bölgede ($\lambda = 600$ nm) hesaplanan sanal dielektrik sabiti artan konsantrasyon miktarı ile 5,63 değerinden 12,70 değerine artmıştır.



Şekil 3.21. Deney 2'nin hazırlama şartlarında farklı kurşun konsantrasyonlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait sanal dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişim grafiği.

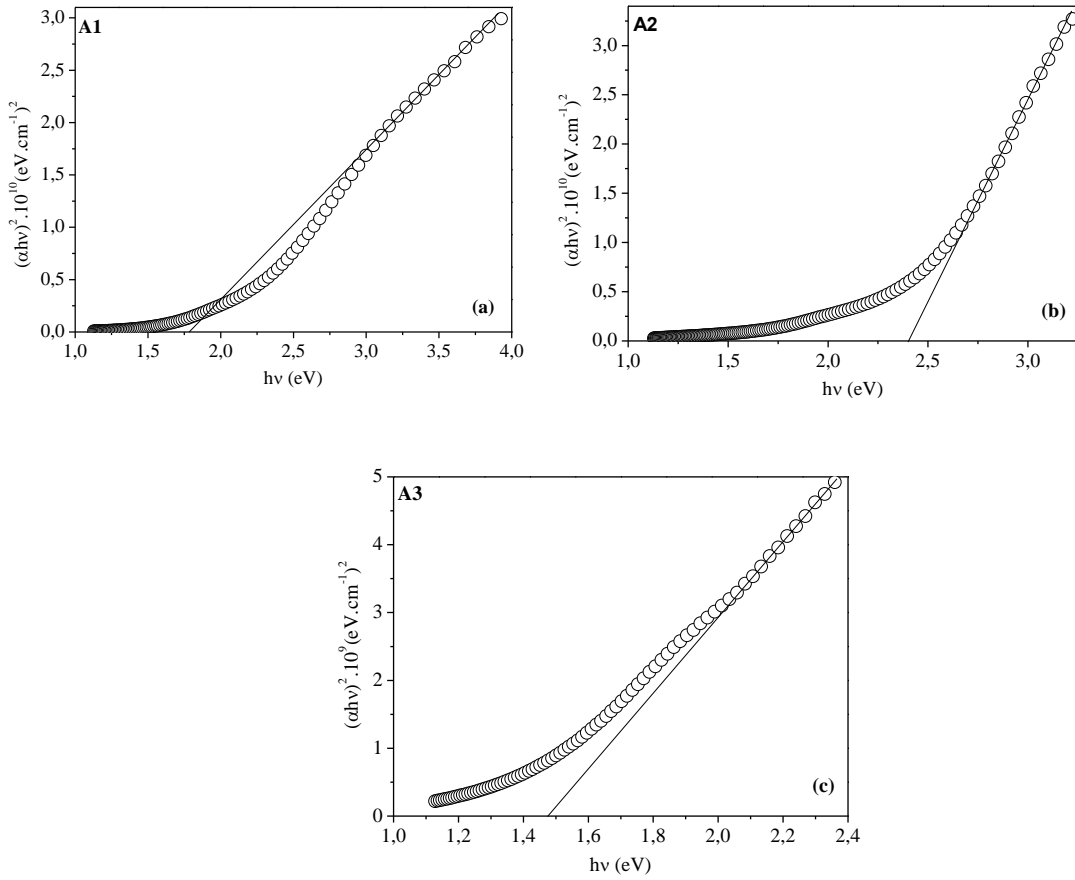
c) Deney 3 sonucunda elde edilen PbS ince filmlerin optik özellikleri: Şekil 3.22(a) deney 3 şartlarında ve farklı döngü sayılarında elde edilen PbS ince filmlerin geçirgenlik spektrumlarını göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi geçirgenlik değeri görünür bölgede ($\lambda = 600$ nm) artan konsantrasyon miktarı ile % 14,92 değerinden % 1,31 değerine azalmıştır.

Şekil 3.22(b) deney 3 şartlarında elde edilen PbS ince filmlerin temel soğurma spektrumlarını göstermektedir. Soğurma 750 nm dalgaboyundan başlayarak 400 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Elde edilen tüm numunelerin 750 nm dalgaboyundan büyük dalgaboylarında hemen hemen geçirgen, 750 nm dalgaboylarından küçük dalgaboylarında ise soğurucu özellik gösterdiği görülmektedir. Şekil 3.22(c) ise elde edilen filmlerin yansıma spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 3.22. Deney 3'ün hazırlama şartlarında farklı döngü sayılarında elde edilen PbS ince filmlerine ait (a) geçirgenlik, (b) soğurma ve (c) yansırma spektrumları.

Şekil 3.23 deney 3 şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişim grafiklerini göstermektedir. Yasak enerji aralığının 1,79 eV ile 2,40 eV arasında değiştiği görülmektedir. Abbas ve diğ. (2011), kimyasal depolama yöntemi ile elde ettikleri PbS ince filmlerin yasak enerji aralığının artan film kalınlığı ile 2,31 ile 2,19 eV arasında değiştiğini görmüşlerdir. PbS ince filmleri için elde edilen yasak enerji aralığı değerlerinin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

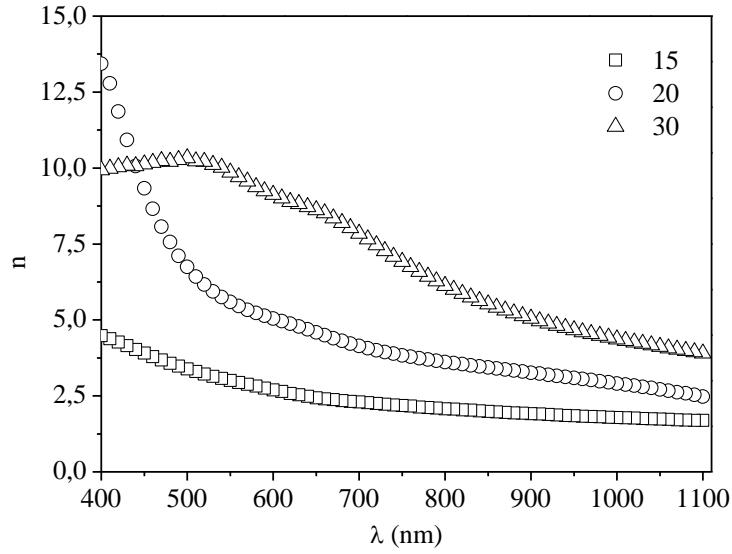


Şekil 3.23. Deney 3'ün hazırlama şartlarında farklı döngü sayılarında elde edilen PbS ince filmlerine ait $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisi ($h\nu$)'ye göre grafikleri (a) 15, (b) 20 ve (c) 30 kez döngü

Çizelge 3.13. Deney 3'ün hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait kalınlıklar, yasak enerji aralıkları, kırılma indisleri, sönüm katsayıları, reel ve sanal dielektrik sabitleri ($\lambda = 600$ nm).

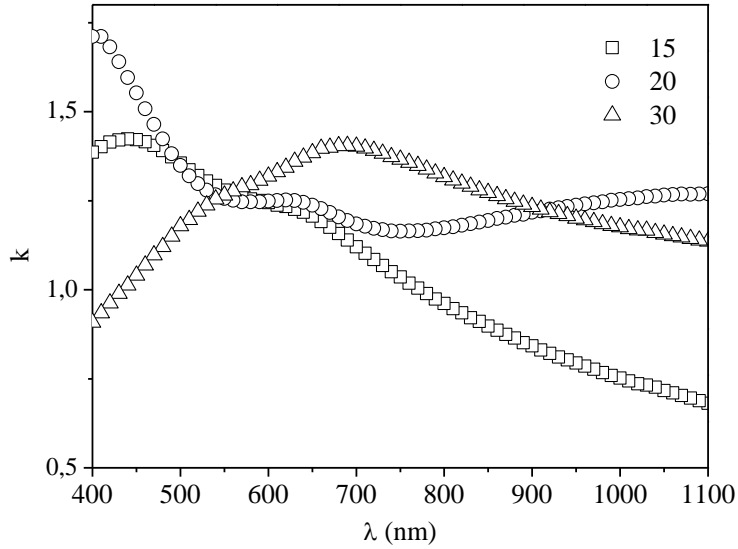
Numune	pH		Döngü sayısı	t (nm)	E_g (eV)	n	k	ϵ_1	ϵ_2
	Pb ⁺²	S ⁻²							
A ₁	10,35	10,23	15	397	1,79	2,70	1,24	5,72	6,71
A ₂	10,31	10,22	20	543	2,40	5,04	1,25	23,89	12,60
A ₃	10,31	10,22	30	822	1,48	9,12	1,32	81,45	24,05

Şekil 3.24 deney 3 şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait kırılma indisinin dalgaboyuna göre değişimini göstermektedir. Çizelge3.13'te görüldüğü gibi görünür bölgede ($\lambda = 600$ nm) hesaplanan kırılma indisi artan döngü sayısı ile birlikte 2,70 değerinden 9,12 değerine yükselmiştir.



Şekil 3.24. Deney 3'ün hazırlama şartlarında farklı döngü sayılarında elde edilen PbS ince filmlerine ait kırılma indisinin dalgaboyuna göre değişim grafiği.

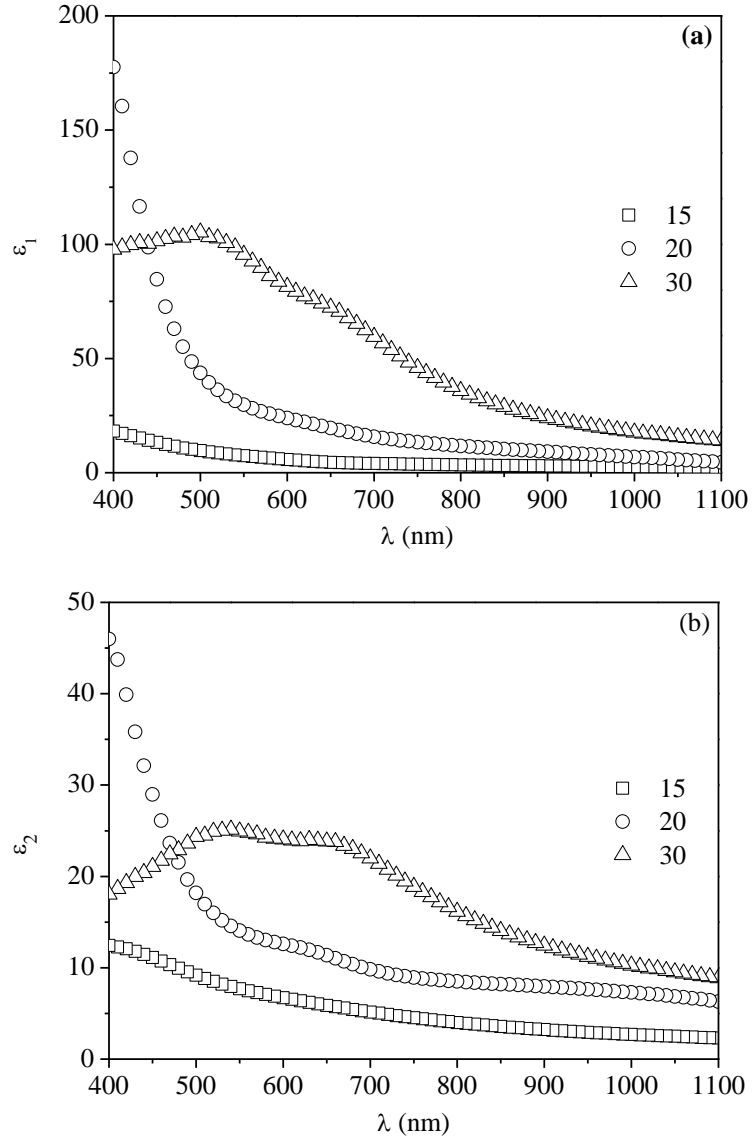
Şekil 3.25 deney 3 şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait sönüm katsayısının dalgaboyuna göre değişimini göstermektedir. Çizelge 3.13'te görüldüğü gibi 600 nm dalgaboyunda hesaplanan sönüm katsayısı 1,24 değeri ile 1,32 değeri arasındadır.



Şekil 3.25. Deney 3'ün hazırlama şartlarında farklı döngü sayılarında elde edilen PbS ince filmlerine ait sönüm katsayısının dalgaboyuna göre değişim grafiği.

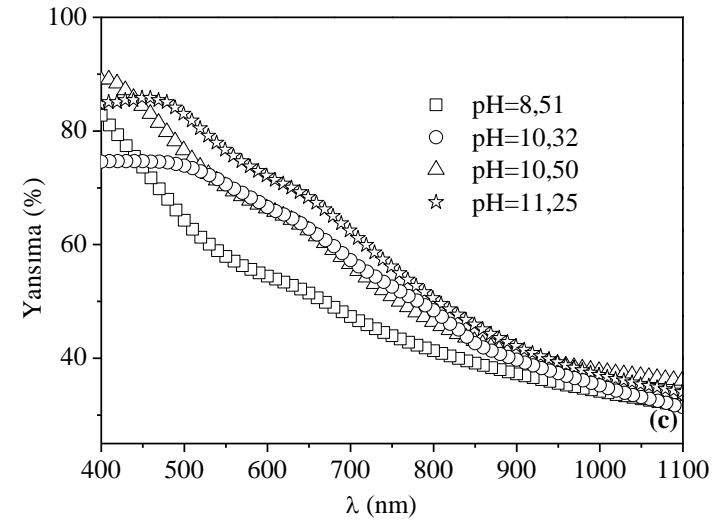
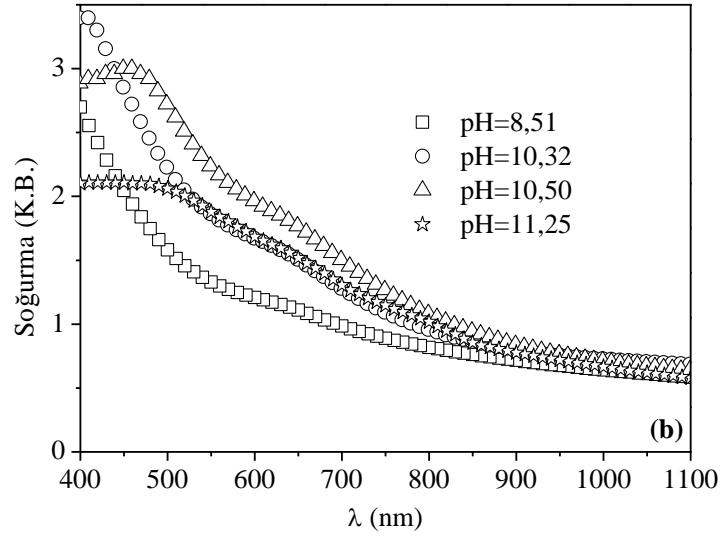
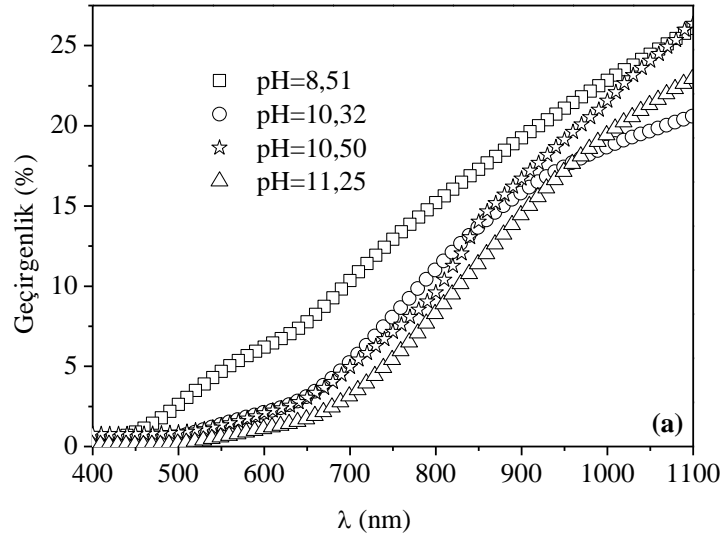
Şekil 3.26(a) deney 3 şartlarında elde edilen PbS ince filmleri için dielektrik sabitinin reel (ϵ_1) kısmının dalgaboyuna göre değişimini göstermektedir. Çizelgede görüldüğü gibi görünür bölgede ($\lambda = 600$ nm) hesaplanan reel dielektrik sabiti artan döngü sayısı ile 5,72 değerinden 81,45 değerine artmıştır.

Şekil 3.26(b) deney 3 şartlarında elde edilen PbS ince filmleri için dielektrik sabitinin sanal (ϵ_2) kısmının dalgaboyuna göre değişimini göstermektedir. Çizelgede görüldüğü gibi görünür bölgede ($\lambda = 600$ nm) hesaplanan sanal dielektrik sabiti artan döngü sayısı ile 6,71 değerinden 24,05 değerine artmıştır.



Şekil 3.26. Deney 3'ün hazırlama şartlarında farklı döngü sayılarında elde edilen PbS ince filmlerine ait (a) reel ve (b) sanal dielektrik sabitlerinin dalgaboyuna göre değişimleri.

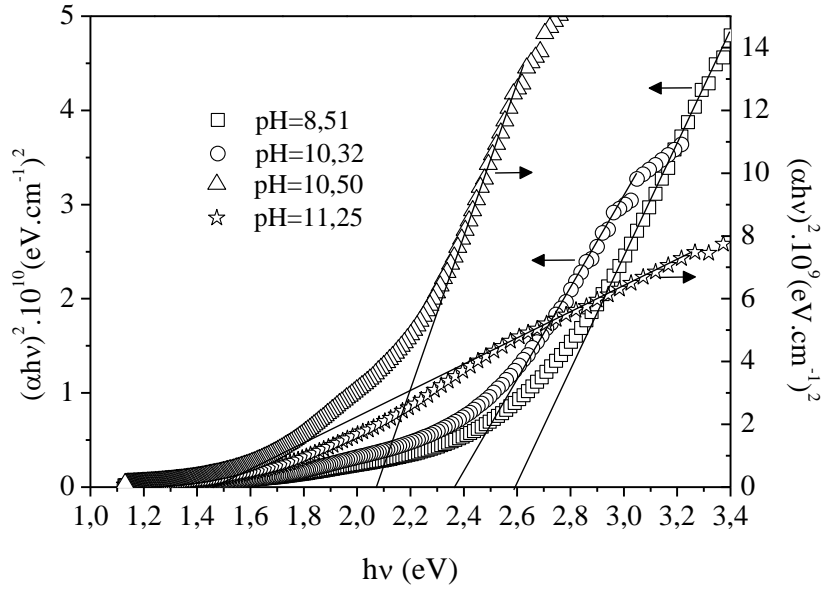
d) Deney 4 sonucunda elde edilen PbS ince filmlerin optik özellikleri: Şekil 3.27(a) deney 4 şartlarında ve kurşun çözeltisinin farklı pH değerlerinde elde edilen PbS ince filmlerin geçirgenlik spektrumlarını göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi geçirgenlik değeri görünür bölgede ($\lambda = 600$ nm) kurşun çözeltisinin artan pH miktarı ile % 2,19 değerinden % 0,31 değerine azalmıştır.



Şekil 3.27. Deneysel 4'ün hazırlama şartlarında kurşun çözeltisinin pH değerleri değiştirilerek elde edilen PbS ince filmlerine ait (a) geçirgenlik, (b) soğurma ve (c) yansıtma spektrumları.

Şekil 3.27(b) deney 4 şartlarında elde edilen PbS ince filmlerin temel soğurma spektrumlarını göstermektedir. Soğurma 750 nm dalgaboyundan başlayarak 400 nm dalgaboyuna doğru keskin bir artış göstermiştir. Elde edilen tüm numunelerin 750 nm dalgaboyundan büyük dalgaboylarında hemen hemen geçirgen, 750 nm dalgaboylarından küçük dalgaboylarında ise soğurucu özellik gösterdiği görülmektedir. Elde edilen PbS ince filmlerine ait yansıma spektrumları ise Şekil 3.27(c)'de verilmektedir.

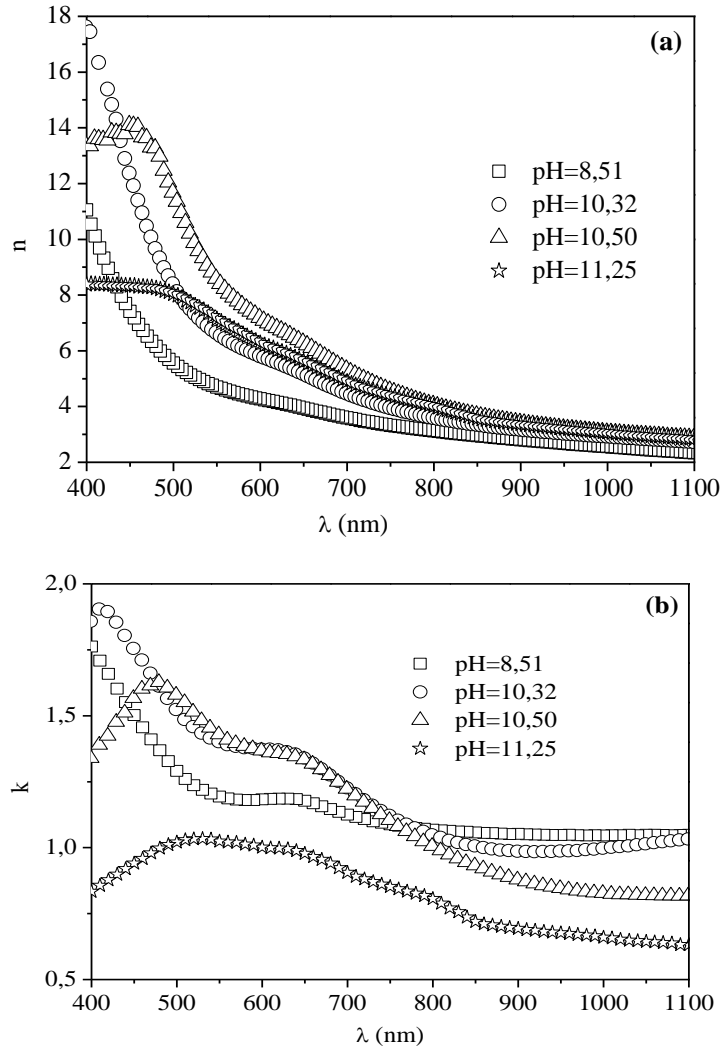
Şekil 3.28 deney 4 şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi hv 'ye göre değişim grafiklerini göstermektedir. Bant aralığının 1,46 eV ile 2,60 eV arasında değiştiği görülmektedir (Çizelge 3.14). Preetha ve diğ. (2013) kimyasal depolama metodunu kullanarak elde ettikleri PbS ince filmlere ait yasak enerji aralığı değerini 1,68 ile 2,12 eV arasında bulmuşlardır.



Şekil 3.28. Deney 4'ün hazırlama şartlarında kurşun çözeltisinin pH değerleri değiştirilerek elde edilen PbS ince filmlerine ait $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisi (hv) 'ye göre grafikleri.

Çizelge 3.14. Deney 4'ün hazırlama şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait kalınlıklar, yasak enerji aralıkları, kırılma indisleri, sönüm katsayıları, reel ve sanal dielektrik sabitleri ($\lambda = 600$ nm).

Numune	pH	t (nm)	E_g (eV)	n	k	ϵ_1	ϵ_2
B ₁	10,32	573	2,39	5,61	1,37	31,91	15,98
B ₂	10,50	675	2,07	7,17	1,37	49,51	19,59
B ₃	11,25	792	1,46	6,28	1,00	38,41	12,57



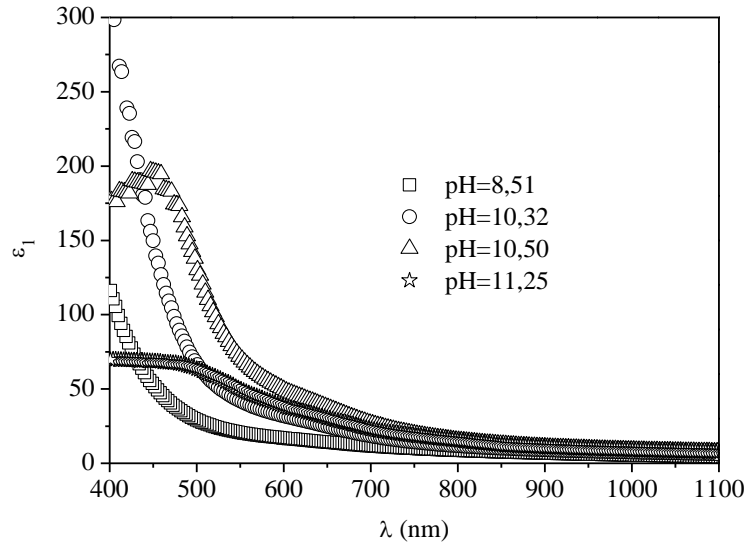
Şekil 3.29. Deney 4'ün hazırlama şartlarında kurşun çözeltisinin pH değerleri değiştirilerek elde edilen PbS ince filmlerine ait (a) kırılma indisi ve (b) sönüm katsayısının dalgaboyuna göre değişimleri.

Şekil 3.29(a) deney 4 şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait kırılma indisinin dalgaboyuna göre değişimini göstermektedir. Çizelge 3.14'te görüldüğü gibi görünür bölgede

($\lambda = 600$ nm) hesaplanan kırılma indisi artan pH miktarı ile 4,27 değerinden 7,17 değerine yükselmiştir. Görünür bölgede elde edilen kırılma indisi değeri literatürde elde edilen 2,5 değerinden biraz yüksek bulunmuştur (Seghaier ve diğ., 2006).

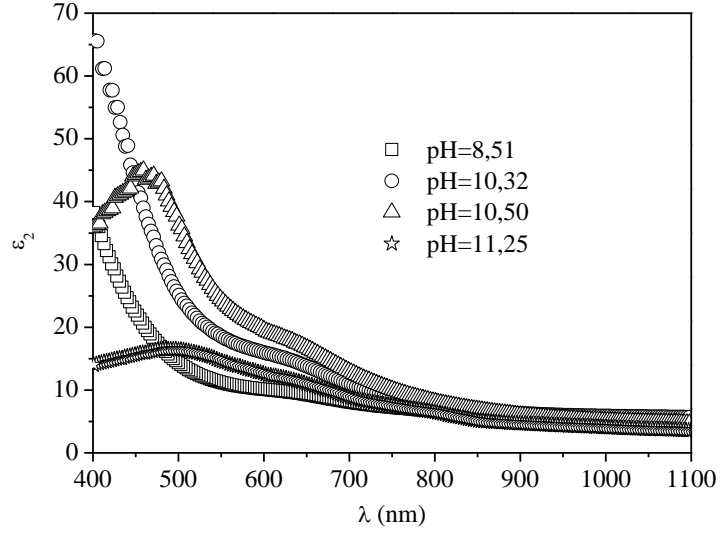
Şekil 3.29(b) deney 4 şartlarında elde edilen PbS ince filmlerine ait sönüm katsayısının dalgaboyuna göre değişimini göstermektedir. Çizelgede görüldüğü gibi 600 nm dalgaboyunda hesaplanan sönüm katsayısı 1,00 değeri ile 1,37 değeri arasındadır.

Şekil 3.30 deney 4 şartlarında elde edilen PbS ince filmleri için dielektrik sabitinin reel (ϵ_1) kısmının dalgaboyuna göre değişimini göstermektedir. Çizelgede görüldüğü gibi görünür bölgede ($\lambda = 600$ nm) hesaplanan reel dielektrik sabiti 16,86 değeri ile 49,51 değeri arasındadır.



Şekil 3.30. Deney 4'ün hazırlama şartlarında kurşun çözeltisinin pH değerleri değiştirilerek elde edilen PbS ince filmlerine ait reel dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişim grafiği.

Şekil 3.31 deney 4 şartlarında elde edilen PbS ince filmleri için dielektrik sabitinin sanal (ϵ_2) kısmının dalgaboyuna göre değişimini göstermektedir. Çizelgede görüldüğü gibi görünür bölgede ($\lambda = 600$ nm) hesaplanan sanal dielektrik sabiti 10,11 değeri ile 19,59 değeri arasındadır.



Şekil 3.31. Deney 4'ün hazırlama şartlarında kurşun çözeltisinin pH değerleri değiştirilerek elde edilen PbS ince filmlerine sanal dielektrik sabitinin dalgaboyuna göre değişim grafiği

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, PbS yarıiletken ince filmleri, uygulanabilirliği ve kontrol edilebilen parametreleri açısından, ucuz ve basit olması nedeniyle SILAR tekniği ile büyütülmüştür. Büyütme esnasında kullanılacak kurşun ve sülfür çözeltilerin doğası, derişimi, döngü sayısı, çözelti içerisine daldırma, durulama ve pH en uygun değerleri için öncelikle SILAR metodu olmak üzere PbS ince filmler hakkındaki tüm literatür çalışmaları en iyi şekilde incelenmiştir. Yapılan pek çok deney sonucunda en iyi kalitede PbS ince filmini veren şartlar optimize edilmiştir.

Filmlerin elde edilmesinde cam alttabanlar kullanılmıştır. Cam taban malzemeler ilk olarak kurşun çözeltisi içerisine daldırıldıkları için buradan gelen (+) yüklü iyonların yüzeye tutunması elektrostatik çekim kuvveti sayesinde çok daha fazla olmaktadır ve filmler çok kaliteli olarak büyümektedirler. Kristal numunelerde tanecik büyüklüğünün küçük olması nokta kusurlar gibi çeşitli kusurların varlığına neden olmaktadır. Bu kusurların varlığı elde edilen filmlerin yapısal (XRD), yüzeysel (SEM), optiksel ve elektriksel ölçümlerinden görülebilir. SILAR döngü sayısı kaliteli film büyütülmesi için son derece önemlidir. Döngü sayısı film kalınlığının kontrol edilmesinde etkilidir. Her döngü sayısı başına film kalınlığı daha da artmaktadır. Eğer döngü sayısı az olursa filmler oldukça ince olacağından amorf yapıda filmler elde edilecektir. Döngü sayısı arttıkça, film kalınlığı arttığı için daha kararlı bir yapı oluşacağından dolayı, yapı içerisine dışarıdan girmek isteyen yabancı atomların bu kararlı yapıya girmeleri oldukça zordur. Film kalınlığı arttıkça tanecikler arasındaki boşluklar daha da azalır. Böylece öz direncin daha da azaldığı kaliteli ince filmler elde edilebilir. Aşırı SILAR döngü sayısı da uygun değildir. Çünkü film kalınlığı belli bir değerin üzerine ulaşıncı bu defa iyonlar artık tortu şeklinde yüzeyde birikmeye başlayacaklardır, dolayısıyla filmlerin kalitesi bozulacaktır.

Elde edilen ince filmlerin kalınlıkları tartım metodu (WDM) kullanılarak 397 ile 822 nm arasında hesaplanmıştır. Filmlerin kalınlıkları kurşun çözeltilisinin konsantrasyonu, döngü sayısı ve pH değeri arttıkça artmış, rengi ise açık griden koyu griye doğru değişmiştir.

PbS yarıiletken ince filmlerinde x-ışını kırınım desenleri $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ aralığında alınmıştır. PbS ince filmlerinde genel olarak (111), (200), (220) ve (311) yansıma düzlemleri yönünde dört adet pik elde edilmiştir. X-ışını kırınım desenlerinden, elde edilen tüm filmlerin kaya tuzu (NaCl) yapısında oldukları saptanmıştır. Bu değerlerin PbS'nin standart kartındaki (PDF no: 05-0592; $a = 5,936 \text{ \AA}$) değerleri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Elde edilen filmlerin SEM görüntüleri, PbS parçacıklarının çoğunlukla küreye benzeyen (sekiz köşeli) ve büyüklüğü 71nm ile 261 nm arasında değişen tanelerden oluştuğunu ispatlamıştır. SEM mikrogörüntülerinden hesaplanan ortalama parçacık boyutları XRD verilerinden hesaplanan parçacık boyutlarından daha yüksek bulunmuştur.

PbS filmlerinin oda sıcaklığında elde edilen temel soğurma spektrumlarından yararlanarak, $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ değişimleri çizilmiştir. Bu değişimlerden elde edilen tüm filmlerin direkt bant geçişli oldukları belirlenmiştir. Deney 1 sonucunda elde edilen ince filmlerin yasak enerji aralıkları 2,55 ile 2,76 eV arasında değişmiştir. Kırılma indisi artan kurşun çözeltilisinin konsantrasyonu ile birlikte 3,17'den 5,81'e artmıştır. Sönüm katsayısı 0,69 - 1,01 arasında değişirken, dielektrik sabitinin reel kısmının 9,56 değerinden 32,71 değerine sanal kısmının ise 4,40 değerinden 11,25 değerine arttığı belirlenmiştir.

Deney 2 sonucunda elde edilen ince filmlerin yasak enerji aralıkları 2,43 - 2,84 eV arasında değişmiştir. Elde edilen filmlerin kırılma indisi artan kurşun çözeltilisinin konsantrasyonu ile birlikte 3,48'den 6,11'e arttığı gözlenmiştir. Sönüm katsayısı 0,81 - 1,04 arasında değişirken, dielektrik sabitinin reel kısmının 11,49 değerinden 36,26 değerine sanal kısmının ise 5,63 değerinden 12,70 değerine arttığı belirlenmiştir.

Deney 3 sonucunda elde edilen ince filmlerin yasak enerji aralıklarının 1,79 - 2,40 eV arasında değişmiş olduğu görülmüştür. Kırılma indisi değerinin artan döngü sayısı ile birlikte 2,70'den 9,12'ye arttığı gözlenmiştir. Sönüm katsayısı 1,24 değerinden 1,32 değerine artarken, dielektrik sabitinin reel kısmının 5,72 değerinden 81,45 değerine, sanal kısmının ise 6,71 değerinden 24,05 değerine arttığı belirlenmiştir.

Deney 4 sonucunda elde edilen ince filmlerin yasak enerji aralıkları kurşun çözeltilisinin artan pH değeri ile 1,46 eV değerinden 2,39 eV değerine artmıştır. Kırılma indisi değeri 4,27 - 7,17 arasında hesaplanmıştır. Sönüm katsayısı 1,00 - 1,38 arasında değişirken, dielektrik sabitinin reel kısmının 6,86 değerinden 49,51 değerine sanal kısmının ise 10,11 değerinden 19,59 değerine arttığı belirlenmiştir.

Elde edilen bant aralığı değerleri PbS'nin literatür değerleriyle uyumlu olmakla birlikte oldukça yüksek çıkmıştır. Bant aralığı değerinin 300 K 0,41 eV (Sze, 1981) olduğu düşünülürse yüksek çıkmasının sebebinin kuantum sınırlamalardan kaynaklandığını düşünülmektedir (Göde ve diğ., 2007; Ghosh ve diğ., 2005; Brus, 1986; Cottey, 1971; Kostić ve diğ., 2008). Kuantum sınırlamalarından dolayı yasak enerji aralığı görünür bölgede maviye doğru kayar ki diğer bir deyişle tane boyutu küçülür.

Sonuç olarak, özellikle deney 3 ve deney 4 sonucunda elde edilen PbS yarıiletken ince filmlerin kristal yapıları, yüzey görüntüleri ve optik özellikleri göz önüne alındığında güneş pillerinde tabaka malzemesi olarak kullanılabilme potansiyelinin yüksek olduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

- Abbas, M.M, Shehab, AAb-M, Hassan, N-A and Al-Samuraee, A-K 2011. Effect of temperature and deposition time on the optical properties of chemically deposited nanostructure PbS thin films. *Thin Solid Films*, 519, 4917 - 4922.
- Barrett, C.S., Massalski, T.B., 1980. *Structure of Metals*. Oxford, Pergamon, 204p.
- Blakemore, J.S., 1985. *Solid State Physics*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Brus, L.E., 1986. Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory. *J. Phys. Chem.*, 90 (12), 2555 - 2560.
- Bube, R.H., 1970. *Photoconductivity of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons Inc., London.
- Chaudhuri, T., Saha, N., Saha, P., 2005. Deposition of PbS particles from a nonaqueous chemical bath at room temperature. *Materials Letters*, 59, 2191 - 2193
- Chopra, K.L., 1969. *Thin film phenomena*. McGraw Hill Book Co., New York.
- Cotter, A.A., 1971. Band theory of the quantum size effect for a simple model. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 4, 1734.
- Cullity, B.D., 1978. *Elements of X-Ray Diffraction*. 2nd Ed., Addison-Wesley Publishing Company Inc., USA.
- Das, R., Kumar, R., 2012. Preparation of nanocrystalline PbS thin films and effect of Sn doping and annealing on their structural and optical properties. *Materials Research Bulletin*, 47, 239 - 246.
- Dobson, K.D., Hodes, G., Mastai, Y., 2003. Thin semiconductor films for radiative cooling applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 80, 283 - 296.
- Duan, T., Lou, W., Wang, X., Xue, Q., 2007. Size-controlled synthesis of orderly organized cube-shaped lead sulfide nanocrystals via a solvothermal single-source precursor method. *Colloid & Surface A*, 310, 86 - 93.
- Durlu, T.N., 1992. *Katıhal Fiziğine Giriş*. Bilim Yayınları, Ankara.
- Fiona, C. M., J. Flath., W. Knoll., 1999. Formation of patterned PbS and ZnS films on self-assembled monolayers. *Thin Solid Films*, 348, 188 - 195.
- Gadave, K.M., Jodgudri, S.A., Lokhande, C.D., 1994. Chemical deposition of PbS from an acidic bath. *Thin Solid Films*, 245, 7 - 9.
- Ghosh, P.K., Mitra, M.K., Chattopadhyay, K.K., 2005. ZnS nanobelts grown in a polymer matrix by chemical bath deposition. *Nanotechnology*, 16, 107.
- Göde**, F., Gümüş, C., Zor, M., 2007. Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method. *Journal Crystal Growth*, **299**, 136 - 141.
- Hernández-Borja, J., Vorobiev, Y.V., Ramírez-Bon, R., 2011. Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 1882 - 1888.
- Huang, Z., Zou, X., Zhou, H., 2013. A strategy to achieve superior photocurrent by Cu-doped quantum dot sensitized solar cells. *Materials Letters*, 95 (2013) 139 - 141.

- Hsu, C-H., Chen, C-H., Chen, D-H., 2013. Decoration of PbS nanoparticles on Al-doped ZnO nanorod array thin film with hydrogen treatment as a photoelectrode for solar water splitting. *J. Alloys Comp.*, 554, 45 - 50.
- Ichimura, M., Narita, T., Masui, K., 2002. Synthesis of PbS in aqueous solutions by photochemical reactions. *Mater. Sci. Eng.*, B 96, 296 - 299.
- Jana, S., Thapa, R., Maity, R., Chattopadhyay, K.K., 2008. Optical and dielectric properties of PVA capped nanocrystalline PbS thin films synthesized by chemical bath deposition. *Physica E*, 40, 3121 - 3126.
- Jiao, J., Zhou, Z-J., Zhou, W-H., Wu, S-X., 2013. CdS and PbS quantum dots co-sensitized TiO₂ nanorod arrays with improved performance for solar cells application. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16, 435 - 440.
- Johnson, T.H., 1983. Lead salt detectors and arrays PbS and PbSe proc. SPIE 0443, *Infrared Detectors*, 60, 60.
- Kaci, S., Keffous, A., Trari, M., Menari, H., Manseri, A., 2010a. PEG300-assisted synthesis and characterization of PbS nanostructured thin films. *Journal of Alloys & Compounds*, 496, 628 - 632.
- Kaci, S., Keffous, A., Trari, M., Menari, H., Manseri, A., Mahmoudi, B., Guerbous, L., 2010b. Influence of polyethylene glycol-300 addition on nanostructured lead sulfide thin films properties. *Optics Communications*, 283, 3355 - 3360.
- Kaci, S., Keffous, A., Trari, M., Fellahi, O., Menari, H., Manseri, A., Guerbous, L., 2010c. Relationship between crystal morphology and photoluminescence in polynanocrystalline lead sulfide thin films. *Journal of Luminescence*, 130, 1849 - 1856.
- Kaci, S., Keffous, A., Guerbous, L., Trari, M., 2011. Preparation and room temperature photoluminescence characterization of PbS/Si (100) thin films. *Thin Solid Films*, 520, 79 - 82.
- Kanazawa, H., Adachi, S., 1998. Optical properties of PbS. *J. Appl. Phys.*, 83, 5997 (5p).
- Kittel, C., 1996. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons Inc., New York.
- Kostić, R., Romčević, M., Romčević, N., Klopotoski, L., Kossut, J., J. Kuljanin-Jakovljević, J., Čomor, M.I., Nedeljković, J.M., 2008. Photoluminescence and far-infrared spectroscopy of PbS quantum dots – Polyvinyl alcohol nanocomposite. *Optical Materials*, 30, 1177 - 1182.
- Konstantatos, G., Huang, C., Levina, L., Lu, Z., Sargent, E.H., 2005. Efficient Infrared electroluminescent devices using solution-processed colloidal quantum dots. *Adv. Funct. Mater.*, 15, 1865 - 1869.
- Kumar S., Sharma, T.P., Zulfequar, M., Husain, M., 2003. Characterization of vacuum evaporated PbS thin films. *Physica B*, 325, 8 - 16.
- Kumar, D., Agarwal, G., Tripathi, B., Vyas, D., Kulshrestha, V., 2009. Characterization of PbS nanoparticles synthesized by chemical bath deposition. *J. Alloys Comp.* 484, 463 - 466.
- Larramendi, E.M., Calzadilla, O., González-Arias, A., Hernández, E., Ruiz-Garcia J., 2001. Effect of surface structure on photosensitivity in chemically deposited PbS thin films. *Thin Solid Films*, 389, 301 - 306.
- Lee, W., Lee, J., Min, S.K., Park, T., Yi, W., Han, S-W., 2009. Effect of single-walled carbon nanotube in PbS/TiO₂ quantum dots-sensitized solar cells. *Materials Science and Engineering B*, 156, 48 - 51.
- Machol, J.L., Wise, F.W., Patel, R.C., Tanner, D.B., 1993. Vibronic quantum beats in PbS microcrystallites. *Phys. Rev. B*, 48, 2819 - 2822.
- Morales-Fernández, I.E., Medina-Montes, M.I., González, L.A., Gnade, B., Quevedo-López, M.A., Ramírez-Bon, R., 2010. Electrical behavior of p-type PbS-based metal-oxide-semiconductor thin film transistors. *Thin Solid Films*, 519, 512 - 516.

- Moreno-García, H., Nair, M.T.S., Nair, P.K., 2011. Chemically deposited lead sulfide and bismuth sulfide thin films and Bi₂S₃/PbS solar cells. *Thin Solid Films*, 519, 2287 - 2295.
- Mott, N.F., Davis, E.A., 1971. *Electronic Process in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, London.
- Nair, P.K., Nair, M.T.S., Fernandez, A., Ocampo, M., 1989. Prospects of chemically deposited metal chalcogenide thin films for solar control applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 22, 829 - 836.
- Nair, P.K. and Nair, M.T.S., 1990. PbS Solar control coatings: Safety, cost and optimization. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 23, 150 - 155.
- Nair, P.K., Nair, M.T.S., Garcia, V.M., et al., 1998. Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 52, 313 - 344.
- Nozik, A.J., 2002. Quantum dot solar cells. *Physica*, 14, 20 - 115.
- Obaid, A.S., Mahdi, M.A., Hassan, Z., Bououdina, M., 2013a. PbS nanocrystal solar cells fabricated using microwave-assisted chemical bath deposition. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 807 - 815.
- Obaid, A.S., Hassan, Z., Mahdi, M.A., Bououdina, M., 2013b. Fabrication and characterisations of n-CdS/p-PbS heterojunction solar cells using microwave-assisted chemical bath deposition. *Solar Energy*, 89, 143 - 151.
- Osherov, A., Ezersky, V., Golan, Y., 2007. The role of solution composition in chemical bath deposition of epitaxial thin films of PbS on GaAs(100). *J. Cryst. Growth*, 308, 334 - 339.
- Pankove, J.I., 1971. *Optical Process in Semiconductors*, Princeton Press, New Jersey, USA.
- Patil, R.S., Pathan, H.M., Gujar, T.P., Lokhande, C.D., 2006. Characterization of chemically deposited nanocrystalline PbS thin films. *J. Mater. Sci*, 41, 5723 - 5725.
- Patil, S.V., Deshmukh, P.R., Lokhande, C.D., 2011. Fabrication and liquefied petroleum gas (LPG) sensing performance of p-polyaniline/n-PbS heterojunction at room temperature. *Sensor. Actuat. B.*, 156, 450 - 455.
- Pentia, E., Pintilie, L., Matei, I., Botila, T., Pintilie, I., 2003. Combined chemical-physical methods for enhancing IR photoconductive properties of PbS thin films. *Infrared Phys. Techn.*, 44, 207 - 211.
- Perera, A.G.U., Jayaweera, P.V.V., Ariyawansa, G., Matsik, S.G., Tennakone, K., Buchanan, M., Liu, H.C., Su, X.H., Bhattacharya, P., 2009. Room temperature nano- and microstructure photon detectors. *Microelectron. J.*, 40, 507 - 511.
- Pop, I., Nascu, C., Ionescu, V., 1997. Structural and optical properties of PbS thin films obtained by chemical deposition. *Thin Solid Films*, 307, 240 - 244.
- Preetha, K.C., Murali, K.V., Ragina, A.J., Deepa, K., Remadevi, T.L., 2012. Effect of cationic precursor pH on optical and transport properties of SILAR deposited nano crystalline PbS thin films. *Current Applied Physics*, 12, 53 - 59.
- Preetha, K.C., Remadevi, T.L., 2013. Behavior of chemically deposited PbS thin films subjected to two different routes of post deposition annealing. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(3) 605 - 611.
- Puioš, J., Lindroos, S., Tamulevičius, S., Leskelä, M., Snitka V., 2002. Growth of PbS thin films on silicon substrate by SILAR technique. *Thin Solid Films*, 403 - 404, 457 - 461.
- Puioš, J., Lindroos, S., Tamulevičius, S., Leskelä, M., Snitka V., 2003. Growth of ultra thin PbS films by SILAR technique. *Thin Solid Films*, 428, 223.

- Rempel, A.A., Kozhevnikova, N.S., Leenaers, A.J.G., Van den Berghe, S., 2005. Towards particle size regulation of chemically deposited lead sulfide (PbS). *J. Cryst. Growth*, 280, 300 - 308.
- Resh, R., Friedbacher, G., Grasserbauer, M., Kannianen, T., Lindross, S., Leskelä, M., Niinistö, L., 1997. Lateral force microscopy and force modulation microscopy on SILAR-grown lead sulfide samples. *Apply. Surf. Sci.*, 120, 51 - 57.
- Sang, Hyuk Im, Hi-Jung Kim, Sungwoo Kim, Sang-Wook Kim, Sang Il Seok, 2012. Improved air stability of PbS-sensitized solar cell by incorporating ethanedithiol during spin-assisted successive ionic layer adsorption and reaction. *Organic Electronics*, 13, 2352 - 2357.
- Seghaier, S., Kamoun, N., Brini, R., Amara, A.B., 2006. Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition. *Mater. Chem. Phys.*, 97, 71 - 80.
- Sharon, M., Ramaiah, K.S., Kumar, M., Neumann-Spallart, M., Levy-Clement, C., 1997. Electrodeposition of lead sulphide in acidic medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 436, 49 - 52.
- Sze, S.M., 1981. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Wang, C.Y., Zhou, Y., Zhu, Y.R., Liu, H.J., Chen, Z.Y., 2000. Preparation of metal or alloy sulfide nanoparticles by electrochemical deposition. *Mater. Res. Bull.*, 35, 1463 - 1468.
- Wang, H., Zhang, J.R., Zhu, J.J., 2001. A microwave assisted heating method for the rapid synthesis of sphalerite-type mercury sulfide nanocrystals with different sizes. *J. Cryst. Growth*, 233, 829 - 836.
- Wiktorczyk, T., 2002. Preparation and optical properties of holmium oxide thin films, *Thin Solid Films*, 405, 238 - 242.
- Wise, F.W., 2000. Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement. *Acc. Chem. Res*, 33, 773 - 780.
- Valenzuela-Jáuregui, J.J., Ramírez-Bon, R., Mendoza-Galván, A., Sotelo-Lerma, M., 2003. Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different temperatures. *Thin Solid Films*, 441, 104 - 110.
- Vidal, J., Vigil, O., Melo, O de., López, N., Zelaya-Angel, O., 1999. Influence of NH₃ concentration and annealing in the properties of chemical bath deposited ZnS. *Mater. Chem. Phys.*, 61, 139 - 142.
- Zhang, Y., Li, Z., Ouyang, J., Tsang, S.W., Lu, J., Yu, K., Ding, J., Tao, Y., 2012. Hole transfer from PbS nanocrystal quantum dots to polymers and efficient hybrid solar cells utilizing infrared photons. *Org. Electron*, 13, 2773 - 2780.
- Zhao, Y., Liao, X.H., Hong, J.M., Zhu, J.J., 2004. Synthesis of lead sulfide nanocrystals via microwave and sonochemical methods. *Mater Chem Phys*, 87, 149 - 153.
- Zhou, N., Chen, G., Zhang, X., Cheng, L., Luo, Y., Li, D., Meng, Q., 2012. Highly efficient PbS/CdS co-sensitized solar cells based on photoanodes with hierarchical pore distribution. *Electrochemistry Communications*, 20, 97 - 100.
- Zhu, J., Liu, S.W., Palchik, O., Kolytyn, Y., Gedanken, A., 2000. A novel sonochemical method for the preparation of nanophasic sulfides: Synthesis of HgS and PbS nanoparticles. *J Solid State Chem*, 153, 342 - 348.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı: Sevil ÇEVİK

Doğum Yeri ve Yılı: Burdur 1984

Medeni hali: Evli

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl):

Lise: Cumhuriyet Lisesi

Lisans: Selçuk Üniversitesi (2006)



Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

1) TOBB. İ.Ö.O (2009)

2) Ömer Naci Bozkurt İ.Ö.O (2011)

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan Bildiriler:

- 1) Sevil Cevik, Emine Guneri, Fatma Gode, The effect of cationic precursor concentration on the structural and optical properties of PbS thin films produced by SILAR. *NanoTR-9*, 24-28 June 2013, Ataturk University, Erzurum, TURKEY.
- 2) Fatma Gode, Emine Guneri, O. Baglayan, Sevil Cevik, Effect of tri-sodium citrate on some physical properties of chemically deposited Tin Sulfide films. *NanoTR-9*, 24-28 June 2013, Ataturk University, Erzurum, TURKEY.

Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan Bildiriler:

1. F. Göde, E. Güneri, F. Yavuz, C. Gümüş ve S. Çevik, Kimyasal biriktirme yöntemi ile elde edilen SnS ince filmlerin XRD, SEM ve optiksel olarak incelenmesi. *Adım Fizik Günleri-II*, 25-27 Nisan 2012, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.