

Nano Boyutlu PbS ve CdS İnce Filmlerinin Elektriksel,  
Optik ve Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi

Bariş Altıokka

**DOKTORA TEZİ**

Fizik Anabilim Dalı

Ocak 2012

The Determination of Electrical, Optical and Structural  
Characteristics of Nano Sized PbS and CdS Thin Films

Bariş Altıokka

**DOCTORAL DISSERTATION**

Department of Physics

January 2012

Nano Boyutlu PbS ve CdS İnce Filmlerinin Elektriksel,  
Optik ve Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi

Barış Altıokka

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Fizik Anabilim Dalı  
Katıhal Fiziği Bilim Dalında  
DOKTORA TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. M. Celalettin Baykul

Ocak 2012

## ONAY

Fizik Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Barış Altıokka'nın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Nano Boyutlu PbS ve CdS İnce Filmlerinin Elektriksel, Optik ve Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. M. Celalettin Baykul

**İkinci Danışman** : -

**Doktora Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Prof. Dr. M. Celalettin Baykul

**Üye** : Prof. Dr. H. Hüseyin Erkaya

**Üye** : Prof. Dr. Mustafa ANIK

**Üye** : Doç. Dr. M. Ramis Öksüzöglü

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Bedri Baksan

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada, kimyasal biriktirme yöntemi (KBY) ile farklı tane büyüklüklerinde Kurşun Sülfür (PbS) ve Kadmiyum Sülfür (CdS) ince filmleri cam tabanlar üzerine üretilmiştir. PbS üretilirken, literatürde KBY ile PbS üretilmesinde kullanılmayan, sodyum sülfid kullanılmıştır. Çözeltilerdeki Pb konsantrasyonu atomik absorpsiyon cihazı (AAS) ile ölçülmüştür. Atomik absorpsiyon ölçümlerinden elde edilen veriler ile birlikte PbS oluşumunun kimyasal kinetiği araştırılmıştır. PbS üretilirken çözeltiye sodyum sülfid konulması, reaksiyonun hızını azaltmıştır. Elde edilen PbS ince filmlerinin morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM; scanning electron microscope) ile araştırılmıştır. Reaksiyon hızının düşürülmesiyle birlikte PbS ince filmleri yüzeyindeki pinhollerin (pinhole, mikroskobik seyrek gözenekler veya iğne deliği hataları) kaybolduğu görülmüştür. PbS ince filmlerinin kompozisyon analizleri, EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) cihazı ile elde edilmiştir. Reaksiyon hızı azaltıldığında, Pb/S oranının bire daha çok yaklaştığı görülmüştür. PbS ince filmlerinin yapısal özellikleri ise X-ışını cihazı (XRD; X-Ray diffraction) ile belirlenmiştir. Elde edilen bütün PbS ince filmlerinin kübik yapıda oldukları anlaşılmıştır. Kimyasal biriktirme yöntemi ile CdS üretilirken, çözeltiler değişken manyetik alan içine konulmuştur. Modifiye bu yöntem, literatürde bulunmamaktadır. Elde edilen CdS ince filmlerinin optik özellikleri UV-Vis (Ultraviolet-visible spectroscopy) cihazı ile belirlenmiştir. CdS ince filmlerinin morfolojik özellikleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM; atomic force microscopy) ile araştırılmıştır. Modifiye yöntemle elde edilen CdS ince filmlerinin yüzeyinde pinhollerin oluşmadığı görülmüştür. Elde edilen CdS ince filmlerinin yapısal özellikleri XRD cihazı ile belirlenmiştir. Elde edilen bütün CdS ince filmlerinin kübik yapıda oldukları anlaşılmıştır. Ayrıca modifiye KBY ile elde edilen CdS ince filmlerinde, tane büyüklüklerinin azaldığı ve kristalit büyüklüklerinin arttığı belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Kimyasal biriktirme yöntemi, KBY, CBD, PbS, CdS, inhibitör, değişken manyetik alan

## SUMMARY

In this study, Lead Sulfide (PbS) and Cadmium Sulfide (CdS) thin films with different grain sizes have been produced on glass substrate by using chemical bath deposition (CBD). While PbS was being produced, sodium sulfite that hadn't been used in CBD and PbS production in literature was used. Pb concentration in solutions has been measured by atomic absorption spectrometer (AAS). With the results that have been investigated from AAS measurements, chemical kinetics of PbS have been investigated. As PbS being produced, adding sodium sulfite decreased the reaction rate. The obtained morphological structure has been investigated by using scanning electron microscopy (SEM). It has been seen that the by increasing the reaction rate, the pinholes on the surface of PbS thin films disappeared. The analyses of PbS films composition have been investigated by energy dispersive spectroscopy (EDS). When the reaction rate has been decreased, it has been observed that Pb/S rate comes close to one more. The structural characteristics of PbS thin films has been determined by X-ray diffractometer (XRD). It has been understood that all of the obtained PbS thin films are in cubic structure. As CdS was being produced by CBD, the solutions were set in variable magnetic field. This modified method doesn't exist in the literature. The optical features of the obtained CdS thin films have been investigated by using ultraviolet-visible spectrometer (Uv-vis) and their morphological structures have been investigated by atomic force microscopy (AFM). In the results of them, it has been observed that pinholes hadn't occurred. The structural characteristics of CdS thin films has been determined by XRD. It has been understood that all of the obtained CdS thin films are in cubic structure. Also in CdS thin films modified by CBD, it has been detected that the grain sizes had been decreased and the crystallite sizes had been increased.

Keywords: Chemical bath deposition, CBD, PbS, CdS, inhibitor, variable magnetic field

## TEŞEKKÜR

Film üretimi ve karakterizasyonu esnasında fikirlerinden faydalandığım, her türlü olanakları ve bilgilerini bana sunarak bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan danışman hocam Prof. Dr. M. Celalettin Baykul'a,

Çalışmalarım sırasında kimyasal kinetik konusunda bilimsel katkılarından ötürü Prof. Dr. M. Rıza Altıokka'ya,

XRD ölçümlerinde katkılarından dolayı Doç. Dr. Şenol Aybek'e ve Havva Ünlüce'ye,

Tez yazımı sırasında yardımlarını esirgemeyen Bülen Turan ve Ayça Kıyak'a,

Çalışmalarım sırasında laboratuvar ve kimyasalları sağlama konusunda desteklerini gördüğüm Yrd. Doç. Dr. Çağlayan Açıkgöz'e, Öznur Demirkan'a ayrıca elektronik devre yapma konusunda yardımlarını gördüğüm Oğuzhan Önal'a ve Harun Özbay'a,

Doktora öğrenimim esnasında büyük sabır gösteren eşim A. Banu Gündüz Altıokka'ya ve biricik kızım Arya Deniz Altıokka'ya,

Bu aşamaya gelmemde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen çok kıymetli Annem'e ve Babam'a ayrıca tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET .....</b>	<b>v</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>vi</b>
<b>TEŞEKKÜR .....</b>	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>x</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>xx</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....</b>	<b>xxii</b>
<b>1. BAZI TEMEL KAVRAMLAR .....</b>	<b>1</b>
1.1 Malzemenin Elektriksel ve Optik Özellikleri .....	5
1.2 II-VI Bileşiklerinin Üretilme Teknikleri.....	7
1.3 PbS, CdS ve CdS/PbS Yapılar .....	8
<b>2 KİMYASAL BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE PbS ÜRETİLMESİ VE İNCELENMESİ.....</b>	<b>10</b>
2.1 Kimyasal Biriktirme Yöntemi .....	10
2.2 KBY ile PbS Üretilmesine Tarihsel Bakış.....	11
2.3 KBY ile PbS Üretimine Getirilen Yenilik .....	13
2.4 KBY ile PbS Üretilmesi.....	13
2.5 PbS Oluşum Reaksiyonunun Kimyasal Kinetiği .....	14
2.6 Elde Edilen PbS İnce Filmlerinin SEM ve EDS Analizleri.....	19
2.7 Elde Edilen PbS İnce Filmlerinin X-ışını Analizleri .....	26
<b>3 KİMYASAL BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE CdS ÜRETİLMESİ VE İNCELENMESİ.....</b>	<b>29</b>
3.1 KBY ile CdS Üretilmesine Tarihsel Bakış .....	29
3.2 KBY ve KBY ile CdS Üretimine Getirilen Yenilik .....	37
3.3 KBY ile CdS Üretilmesi .....	38
3.4 Elde Edilen CdS İnce Filmlerinin Optik Özellikleri.....	41

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<b><u>Sayfa</u></b>
3.5 Elde Edilen CdS İnce Filmlerinin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Görüntüleri .....	54
3.6 Elde Edilen CdS İnce Filmlerinin XRD Sonuçları .....	110
<b>4 KBY İLE CdS/PbS EKLEMİ ÜRETİLMESİ VE İNCELENMESİ.....</b>	<b>117</b>
4.1 KBY ile CdS/PbS Üretimi.....	117
4.2 Elde Edilen CdS/PbS Yapıların SEM Görüntüleri .....	118
4.3 Elde Edilen CdS/PbS Yapıların Akım Gerilim (IV) Karakteristiği.....	119
<b>5 SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>122</b>
5.1 PbS İçin Sonuçlar ve Tartışma.....	122
5.2 CdS İçin Sonuçlar ve Tartışma .....	123
5.3 CdS/PbS Eklemi İçin Sonuçlar ve Tartışma .....	132
<b>6 KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>133</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>138</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1	a) Tek kristal b) Çoklu kristal ..... 1
1.2	Tanelerden oluşmuş hacimli bir malzemenin, bir yüzünün direnci (Arunat al., 2002) ..... 3
1.3	Sulu çözelti içinde 3-4 nm boyutundaki CdTe nano parçacıklarının a) görünür bölge ışığı altındaki görüntüsü b) ve 365 nm dalga boylu morötesi ışık altındaki fotoluminesansı (Hosokawa et al., 2007)..... 4
1.4	Yalıtkan, metal, yarı metal ve yarı iletkenin bant yapısı (Zhang, 2007) .... 5
1.5	Işığın malzemeye dik gelmesi durumunda gerçekleşebilecek olaylar (Altıokka, 2003)..... 7
1.6	a) Kübik PbS, b)Hegzagonal CdS, c) Kübik CdS..... 9
2.1	Zamana karşı çözeltilerdeki Pb konsantrasyonları ..... 15
2.2	Hidrojen sülfür dengesi üzerinde pH'nin etkisi (Wang et al., 2006)..... 15
2.3	Z( $\delta,t$ )'nin zamana karşı grafikleri ..... 18
2.4	İnhibitör konsantrasyonuna bağlı olarak gözlenen reaksiyon hız sabiti eğrisi..... 19
2.5	Set I'den elde edilen PbS ince filminin SEM görüntüsü ..... 20
2.6	Set I'den elde edilen PbS ince filminin 5 $\mu\text{m}$ x 5 $\mu\text{m}$ yüzeyinden alınan EDS sonucu..... 21
2.7	Set II'den elde edilen PbS ince filminin SEM görüntüsü..... 22
2.8	Set II'den elde edilen PbS ince filminin 2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$ yüzeyinden alınan EDS sonucu..... 22
2.9	Set IIIa'dan elde edilen PbS ince filminin SEM görüntüsü ..... 23
2.10	Set IIIa'dan elde edilen PbS ince filminin 2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$ yüzeyinden alınan EDS sonucu..... 24
2.11	Set IIIb'den elde edilen PbS ince filminin SEM görüntüsü ..... 25

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.12	Set IIIb'den elde edilen PbS ince filminin $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ yüzeyinden alınan EDS sonucu.....25
2.13	Elde edilen PbS ince filmlerinin XRD sonuçları .....26
3.1	CdS'in yüzeye çökme süreci (Kostoglou et al., 2000) .....29
3.2	İyonlar arası etkileşim sonucu film oluşumunun şematik gösterimi, a) $\text{Cd}^{2+}$ ve $\text{S}^{2-}$ iyonlarının yüzeye difüzyonu, b) $\text{Cd}^{2+}$ ve $\text{S}^{2-}$ iyonlarının çekirdek oluşturması ve oluşan çekirdeklerin iyonları adsorplaması sonucu büyümesi, c) tanelerin birbirine yapışması ve kristal oluşumu (Hodes, 2003).....32
3.3	Kompleks (Cd-S-L, burada L ligand veya $\text{S}^{2-}$ iyonunun diğer parçasıdır) ayrışma ile CdS oluşumunun şematik gösterimi, a) Komplekslerin yüzeye difüzyonu, b) Yüzeye adsorplanmış komplekslerin ayrışması ve CdS çekirdeklerinin oluşumu, c) Tanelerin birbirine yapışması ve yüzeyde kristal oluşumu (Hodes, 2003) .....32
3.4	Hidroksit mekanizmasının şematik gösterimi. a) Hidroksit koloit yapıların yüzeye difüzyonu ve yapışması, b) $\text{S}^{2-}$ iyonlarının hidroksit koloit yapı ile reaksiyona girmesi ve bunun sonucunda sülfür ile hidroksitin yer değiştirmeye başlaması, c) Reaksiyon sonucu hem yüzeye tutunan hem de çözeltide bulunan hidroksit koloit yapıda öncü CdS çekirdeklerinin oluşması, d) Oluşan tanelerin yüzeye ve birbirlerine yapışması, e) Çözeltide oluşan CdS çekirdeklerinin yüzeye yapışması ve kristal büyümesi (Hodes, 2003) .....33
3.5	Oluşan tanelerin bir araya toplanma süreci (aggregation) (Hodes, 2003) ..34
3.6	Tanelerin difüzyon yolu ile birleşmesi (coalescence) (Hodes, 2003).....34
3.7	KBY ile yüzeyde film oluşum mekanizması (Zoski, 2007) .....35
3.8	Cam yüzeyinin, ortamın pH'sine bağlı olarak değişen zeta potansiyeli .....36
3.9	Cam yüzeyinin bazik ortamda negatif yüklenmesi.....36
3.10	Modifiye KBY deney düzeneği .....38
3.11	Deneyle devam ederken a) 10 dk sonra, b) 20 dk sonra, c) 30dk sonra d) ve elde edilen numunelerden çekilen fotoğraflar.....40

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.12 Farklı sürelerde elde edilen CdS ince filmlerinin, dalga boyuna karşı absorbands grafikleri.....	42
3.13 Farklı sürelerde elde edilen CdS ince filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri.....	42
3.14 Aynı taban üzerine bir ve iki defa üretilen CdS ince filminin dalga boyuna karşı absorbands grafikleri .....	44
3.15 Aynı taban üzerine bir, iki ve üç defa üretilen CdS ince filminin dalga boyuna karşı absorbands grafikleri .....	44
3.16 Aynı taban üzerine bir ve iki defa üretilen CdS ince filminin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri .....	45
3.17 Aynı taban üzerine bir, iki ve üç defa üretilen CdS ince filminin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri .....	45
3.18 Farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin dalga boyuna karşı absorbands grafikleri .....	47
3.19 Farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri .....	47
3.20 Modifiye KBY ile 25Hz frekans ve farklı akım değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin dalga boyuna karşı absorbands grafikleri.....	49
3.21 Modifiye KBY ile 25Hz frekans ve farklı akım değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri .....	49
3.22 Modifiye KBY ile 50 mA değerinde ve akımın frekansı 10 Hz, 25 Hz ve 50 Hz iken üretilen CdS ince filmlerinin dalga boyuna karşı absorbands grafikleri.....	51
3.23 Modifiye KBY ile 50 mA değerinde ve akımın frekansı 10 Hz, 25 Hz ve 50 Hz iken üretilen CdS ince filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafikleri...	51
3.24 Modifiye KBY ile 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin dalga boyuna karşı absorbands grafikleri.....	53

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.25	Modifiye KBY ile 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği .....53
3.26	On dakikada üretilen CdS ince filminin 10 $\mu\text{m}$ x 10 $\mu\text{m}$ AFM görüntüsü ..55
3.27	On dakikada üretilen CdS ince filminin 2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$ AFM görüntüsü .....56
3.28	On dakikada üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı .....56
3.29	Yirmi dakikada üretilen CdS ince filminin 10 $\mu\text{m}$ x 10 $\mu\text{m}$ AFM görüntüsü .....57
3.30	Yirmi dakikada üretilen CdS ince filminin 2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$ AFM görüntüsü ..58
3.31	Yirmi dakikada üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı.....59
3.32	Otuz dakikada üretilen CdS ince filminin 10 $\mu\text{m}$ x 10 $\mu\text{m}$ AFM görüntüsü 60
3.33	Otuz dakikada üretilen CdS ince filminin 2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$ AFM görüntüsü ....60
3.34	Otuz dakikada üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı .....61
3.35	Elli dakikada üretilen CdS ince filminin 10 $\mu\text{m}$ x 10 $\mu\text{m}$ AFM görüntüsü ..62
3.36	Elli dakikada üretilen CdS ince filminin 2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$ AFM görüntüsü .....63
3.37	Elli dakikada üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı .....63
3.38	Aynı cam taban üzerine iki defa üretilen CdS ince filminin 10 $\mu\text{m}$ x 10 $\mu\text{m}$ AFM görüntüsü .....64
3.39	Aynı cam taban üzerine iki defa üretilen CdS ince filminin 2 $\mu\text{m}$ x 2 $\mu\text{m}$ AFM görüntüsü.....65
3.40	Aynı cam taban üzerine iki defa üretilen CdS ince filminin 1 $\mu\text{m}$ x 1 $\mu\text{m}$ AFM görüntüsü.....65
3.41	Aynı cam taban üzerine iki defa üretilen CdS ince filminin ikincil tane boyut dağılımı .....66
3.42	Aynı cam taban üzerine üç defa üretilen CdS ince filminin 10 $\mu\text{m}$ x 10 $\mu\text{m}$ AFM görüntüsü .....67

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.43 Aynı cam taban üzerine üç defa üretilen CdS ince filminin 2µm x 2µm AFM görüntüsü.....	68
3.44 Aynı cam taban üzerine üç defa üretilen CdS ince filminin ikincil tane boyut dağılımı .....	69
3.45 Reaksiyon başlangıç pH'si 10.50 iken üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm AFM görüntüsü .....	70
3.46 Reaksiyon başlangıç pH'si 10.50 iken üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü .....	70
3.47 Reaksiyon başlangıç pH'si 10.50 iken üretilen CdS ince filminin 1 µm x 1 µm AFM görüntüsü .....	71
3.48 Reaksiyon başlangıç pH'si 10.50 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı .....	72
3.49 Reaksiyon başlangıç pH'si 10.18 iken üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm AFM görüntüsü .....	73
3.50 Reaksiyon başlangıç pH'si 10.18 iken üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü .....	73
3.51 Reaksiyon başlangıç pH'si 10.18 iken üretilen CdS ince filminin 1 µm x 1 µm AFM görüntüsü .....	74
3.52 Reaksiyon başlangıç pH'si 10.18 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı .....	75
3.53 Reaksiyon başlangıç pH'si 9.92 iken üretilen CdS ince filminin 10µm x 10µm AFM görüntüsü .....	76
3.54 Reaksiyon başlangıç pH'si 9.92 iken üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü .....	76
3.55 Reaksiyon başlangıç pH'si 9.92 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı .....	77
3.56 Reaksiyon başlangıç pH'si 9.33 iken üretilen CdS ince filminin 10µm x 10µm AFM görüntüsü .....	78

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.57	Reaksiyon başlangıç pH'si 9.33 iken üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü ..... 78
3.58	Reaksiyon başlangıç pH'si 9.33 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı ..... 79
3.59	Reaksiyon başlangıç pH'si 9.07 iken üretilen CdS ince filminin 10µm x 10µm AFM görüntüsü ..... 80
3.60	Reaksiyon başlangıç pH'si 9.07 iken üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü ..... 80
3.61	Reaksiyon başlangıç pH'si 9.07 iken üretilen CdS ince filminin 1 µm x 1 µm AFM görüntüsü ..... 81
3.62	Reaksiyon başlangıç pH'si 9.07 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı ..... 82
3.63	Modifiye KBY'de düzeneğe akım verilmeden üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm AFM görüntüsü ..... 83
3.64	Modifiye KBY'de düzeneğe akım verilmeden üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü ..... 83
3.65	Modifiye KBY'de düzeneğe akım verilmeden üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı ..... 84
3.66	Modifiye KBY'de frekansı 25 Hz ve 25 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm AFM görüntüsü ..... 85
3.67	Modifiye KBY'de frekansı 25 Hz ve 25 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü ..... 85
3.68	Modifiye KBY'de frekansı 25 Hz ve 25 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı ..... 86
3.69	Modifiye KBY'de frekansı 25 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm AFM görüntüsü ..... 87
3.70	Modifiye KBY'de frekansı 25 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü ..... 87

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.71	Modifiye KBY’de frekansı 25 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı ..... 88
3.72	Modifiye KBY’de frekansı 25 Hz ve 75 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm AFM görüntüsü ..... 89
3.73	Modifiye KBY’de frekansı 25 Hz ve 75 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü ..... 89
3.74	Modifiye KBY’de frekansı 25 Hz ve 75 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı ..... 90
3.75	Modifiye KBY’de frekansı 10 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm AFM görüntüsü ..... 91
3.76	Modifiye KBY’de frekansı 10 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü ..... 91
3.77	Modifiye KBY’de frekansı 10 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı ..... 92
3.78	Modifiye KBY’de frekansı 50 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm AFM görüntüsü ..... 93
3.79	Modifiye KBY’de frekansı 50 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü ..... 93
3.80	Modifiye KBY’de frekansı 50 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı ..... 94
3.81	Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 9.65 iken üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm AFM görüntüsü ..... 95
3.82	Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 9.65 iken üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü ..... 96
3.83	Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 9.65 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı ..... 96

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.84	Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.45 iken üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm AFM görüntüsü .....97
3.85	Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.45 iken üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü .....98
3.86	Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.45 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı .....98
3.87	Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.25 iken üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm AFM görüntüsü .....99
3.88	Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.25 iken üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü .....100
3.89	Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.25 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı .....101
3.90	Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.05 iken üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm AFM görüntüsü .....102
3.91	Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.05 iken üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü .....102
3.92	Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.05 iken üretilen CdS ince filminin 1 µm x 1 µm AFM görüntüsü .....103
3.93	Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.05 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı .....104

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.94	Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 8.93 iken üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm AFM görüntüsü ..... 105
3.95	Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 8.93 iken üretilen CdS ince filminin 2µm x 2µm AFM görüntüsü ..... 105
3.96	Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 8.93 iken üretilen CdS ince filminin 1µm x 1µm AFM görüntüsü ..... 106
3.97	Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 8.93 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı ..... 107
3.98	Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 8.45 iken üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm AFM görüntüsü ..... 108
3.99	Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 8.45 iken üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü ..... 108
3.100	Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 8.45 iken üretilen CdS ince filminin 1µm x 1µm AFM görüntüsü ..... 109
3.101	Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 8.45 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı ..... 110
3.102	Farklı sürelerde ve birden fazla üst üste üretilen CdS ince filmlerinin XRD sonuçları ..... 111
3.103	Farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde elde edilen CdS ince filmlerinin XRD sonuçları ..... 113
3.104	Farklı frekans ve akım değeri altında modifiye KBY ile elde edilen CdS ince filmlerinin XRD sonuçları..... 114

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
3.105	Modifiye KBY'de 20Hz, 50mA akım değeri altında farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde elde edilen CdS ince filmlerinin XRD sonuçları..... 115
4.1	Birinci grupta ITO/CdS üzerine üretilen PbS ince filminin SEM görüntüsü ..... 118
4.2	İkinci grupta ITO/CdS üzerine üretilen PbS ince filminin SEM görüntüsü ..... 119
4.3	Birinci grupta üretilen eklemnin karanlık IV karakteristiği..... 120
4.4	İkinci grupta üretilen eklemnin IV karakteristiği ..... 121
5.1	Farklı sürelerde üretilen CdS ince filmlerinin, yasak enerji aralıkları, AFM görüntülerinden elde edilen tane boyutları ve XRD sonuçlarından elde edilen kristalit büyüklükleri ..... 124
5.2	Farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin, yasak enerji aralıkları, AFM görüntülerinden elde edilen tane boyutları ve XRD sonuçlarından elde edilen kristalit büyüklükleri..... 127
5.3	Tanelerin yüzeyi kaplama biçimleri ..... 129
5.4	Modifiye KBY'de 25 Hz ve farklı akım değerleri altında üretilen CdS ince filmlerinin, yasak enerji aralıkları, AFM görüntülerinden elde edilen tane boyutları ve XRD sonuçlarından elde edilen kristalit büyüklükleri ..... 129
5.5	Modifiye KBY'de 20 Hz ve 50mA akım değeri altında farklı pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin, yasak enerji aralıkları, AFM görüntülerinden elde edilen tane boyutları ve XRD sonuçlarından elde edilen kristalit büyüklükleri ..... 131

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Malzemelerin yasak enerji aralığına göre sınıflandırılması ve oda sıcaklığındaki serbest taşıyıcı yoğunlukları (Grahn, 2001) .....	6
2.1 Deneyleerde kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları .....	13
2.2 Gözlenen reaksiyon hız sabitinin Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> konsantrasyonuna bağlı değerleri .....	18
2.3 XRD sonuçlarından elde edilen kristalit büyüklükleri .....	27
3.1 Farklı sürelerde elde edilen CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıkları ...	43
3.2 Aynı taban üzerine iki defa üretilen CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıkları .....	46
3.3 Aynı taban üzerine üç defa üretilen CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıkları .....	46
3.4 Farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıkları .....	48
3.5 Modifiye KBY’de 25 Hz frekans ve farklı akım değerleri altında üretilen CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıkları .....	50
3.6 Modifiye KBY’de farklı frekanslarda ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıkları .....	52
3.7 Modifiye KBY’de 25 Hz frekans ve 50 mA akım değeri altında, farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıkları .....	54
3.8 Farklı sürelerde ve aynı taban üzerine iki ve üç defa üretilen CdS ince filmlerinin XRD cihazından elde edilen kristalit büyüklükleri .....	112
3.9 Farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin XRD cihazından elde edilen kristalit büyüklükleri.....	113
3.10 Modifiye KBY’de farklı frekans ve akım değerleri altında üretilen CdS ince filmlerinin XRD cihazından elde edilen kristalit büyüklükleri.....	115
3.11 Modifiye KBY’de 20 Hz frekans ve 50 mA akım değeri altında farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen filmlerin XRD cihazından elde edilen kristalit büyüklükleri .....	116

**ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)**

<b><u>Cizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
5.1 Farklı sürelerde ve aynı taban üzerine üst üste üretilmiş CdS ince filmlerinin AFM görüntülerinden ve XRD sonuçlarından elde edilen tane boyutuna karşı yasak enerji aralıkları .....	124
5.2 Farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin AFM görüntülerinden ve XRD sonuçlarından elde edilen tane boyutlarına karşı yasak enerji aralıkları .....	127
5.3 Modifiye KBY’de farklı frekans ve akım değerleri altında üretilen CdS ince filmlerinin AFM görüntülerinden ve XRD sonuçlarından elde edilen tane boyutlarına karşı yasak enerji aralıkları .....	129
5.4 Modifiye KBY’de 20 Hz ve 50 mA akım altında, farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin AFM görüntülerinden ve XRD sonuçlarından elde edilen tane boyutuna karşı yasak enerji aralıkları .....	131

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
C	Reaktant konsantrasyonu
d	Kalınlık
h	Plank sabiti
I	Numuneyi geçen ışının şiddeti
$I_0$	Numuneye gelen ışının şiddeti
k	Boltzman sabiti
$k_1$	Birinci reaksiyona göre hız sabiti
$k_2$	İkinci reaksiyona göre hız sabiti
$k_{obs}$	Gözlenen reaksiyon hız sabiti
m	Reaksiyon mertebesi
N	Eelektron sayısı
n	Birim hacimdeki elektronların sayısı
R	Elektriksel direnç
$R_e$	Malzeme yüzeyinden yansıyan ışının şiddetinin, malzeme yüzeyine gelen ışının şiddetine oranı
$R_g$	Tanenin elektriksel direnci
T	Sıcaklık
t	Zaman
$\rho$	Elektriksel öz direnç
$\rho_g$	Tanenin elektriksel öz direncidi
$\Delta$	Elektronik enerji farkı
$\epsilon_F$	Fermi enerjisi
$\hbar$	$h / 2 \pi$
$\omega$	Açısal frekans
$\alpha$	Absorpsiyon katsayısı
$\nu$	Frekans

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
A	Absorbans
AC	Alternatif akım
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
DC	Doğru akım
dk	Dakika
et al	Ve diğerleri
KBY	Kimyasal biriktirme yöntemi
L	Litre
M	Molar
m	Metre
mg	Miligram
mL	Mililitre
mmHg	Milimetre civa
nm	Nanometre
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
µm	Mikrometre

## BÖLÜM 1

### BAZI TEMEL KAVRAMLAR

Elementler bir araya gelip düzenli bir biçimde büyüyerek kristal yapıyı oluştururlar. Bu oluşum düzenli bir biçimde devam edip numunenin tamamını oluşturursa bu numunelere tek kristal (single-crystal) denir. Fakat boyutları ve yönelimleri farklı olabilen küçük taneler (grainler, küçük kristal yapılar) bir araya gelerek numuneyi oluştururlarsa bu numunelere de çoklu kristal (polycrystal) denir. Şekil 1.1 Tek kristal ve çoklu kristal yapıyı göstermektedir.



Şekil 1.1 a) Tek kristal b) Çoklu kristal

Meydana gelen kristallerin kararlılığı ve kafes parametrelerinin dengesi, kısa erimli itici kuvvetler ve uzun erimli Coulomb kuvvetleri tarafından dengelenir. Kısa erimli kuvvetler, tamamıyla yakın komşu etkileşmelerinden doğmaktadır (Ayyub et al., 1995).

Kristal yapılar küçüldükçe, hacimli cisimlerden farklı davranırlar. Bu olgudan dolayı, nispeten küçük yapıları inceleyen nano bilim doğmuştur. Modern bilimde ön ek olarak kullanılan nano, Yunanca nanos (küçük) kelimesinden gelmektedir. Nano, özelliklerini nanometre ( $10^{-9}$ m) boyutundan alan malzemeleri, sistemleri ve olayları nitелеmekte kullanılır (Buzea et al., 2007).

Tane boyutu küçüldükçe, bağıl olarak yüzeydeki atom sayısı iç bölgelerdekine göre artar. Bağıl atom artışı, tanenin yüzey etkisini ve dolayısıyla da taneler arası yüzey etkileşmesini değiştirir (Ayyub et al., 1995). Hacimli cisimlerin nano materyallerden farklı davranması, oluşan bu yüzey etkilerinden kaynaklanmaktadır (Buzea et al., 2007). Tane boyutu küçülmesinin, bazı fiziksel etkileri sıra ile aşağıda incelenmiştir.

*Yapısal etki:* Tane boyutları, önemli ölçüde uzun erimli kuvvetleri ve dolayısıyla tanelerin oluşturduğu kolektif yapıyı etkiler. Tane boyutu küçüldükçe kristalin kafes simetrisi ve hücre parametreleri değişir. Örneğin tane boyutu küçülürken, iyonik sistemlerin birim hücreleri küçülür, kovalent sistemlerin ise birim hücreleri genişler ve ayrıca bu sistemlerin kristal yapıları da değişebilir. Kristal yapıdaki değişim, ilk defa  $Fe_2O_3$ 'te (Demir oksit) fark edilmiştir. Normalde kristal yapısı rombohedral olan demir oksitin, tane boyutu 30 nm'den küçük olunca kristal yapısının kübik olduğu belirlenmiştir. Kristal yapı ve latis parametreleri değişince materyalin özellikleri de değişmektedir. Örneğin, oda sıcaklığında  $BaTiO_3$  (Baryum titanat) tetragonal yapıda olup ferroelektrik özellik gösterir. Fakat kritik tane boyutu altına inilince,  $BaTiO_3$  kübik olup paraelektrik yapı gösterir (Ayyub et al., 1995).

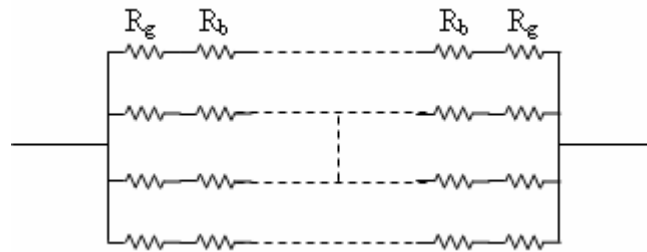
*Termal etki:* Termal açıdan, nano boyutlarda yüzeyde bulunan atom veya moleküller oldukça önem kazanırlar. Çünkü düşük sıcaklıklarda bile hareket edebilmektedirler. Hacimli malzemedeki farklı olarak ortaya çıkan bu durum, nano parçacıkların erime noktasının düşmesine neden olur. Hacimli yapıdaki Altın'ın erime noktası 1063 °C'dir. Fakat Altın'ın tane boyutu 20 nm'nin altına indirildiğinde, erime noktasının önemli ölçüde düştüğü belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda, Altın'ın tane boyutu 2 nm civarına indirildiğinde, erime noktasının 563 °C'ye kadar düştüğü belirlenmiştir (Hosokawa et al., 2007).

*Mekanik etki:* Metaller ve alaşımlar üzerine yapılan çalışmalarda, metal ve alaşımların dayanımlarının, tanelerinin saflığına (Wang et al., 1995) ve küçülen boyutlarına bağlı olarak önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir (Shi and Zikry, 2009). Seramik ile yapılan çalışmalarda ise, seramik kristallerinin nano boyutu birkaç yüz nanometrenin altına indirildiğinde süper-plastik etkinin ortaya çıktığı belirlenmiştir (Hosokawa et al., 2007).

*Elektriksel etki:* Tane boyutlarının malzemenin elektriksel özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. Bir kenarı  $a$  uzunluğunda olan ve küp şeklinde kabul edilen bir tanenin elektriksel direnci Eşitlik 1.1'deki gibi verilir. Burada;  $R_g$  tanenin direnci ve

$$R_g = \frac{\rho_g}{a} \quad (1.1)$$

$\rho_g$  tanenin öz direncidir (Arun et al., 2002). Bir yapının, taneler arası mesafesi  $t$  olan ve  $x$  yönünde  $q$ ,  $y$  yönünde  $r$  ve  $z$  yönünde  $p$  adet eşit büyüklüklerde bu tanelerden oluştuğu varsayılmaktadır. Bu tip yapılarda,  $R_b$  ile temsil edilen taneler arası oldukça yüksek bir direnç bulunmaktadır. Bu yapının bir yüzünün görünüşü Şekil 1.2'deki gibi



Şekil 1.2 Tanelerden oluşmuş hacimli bir malzemenin, bir yüzünün direnci (Arun et al., 2002)

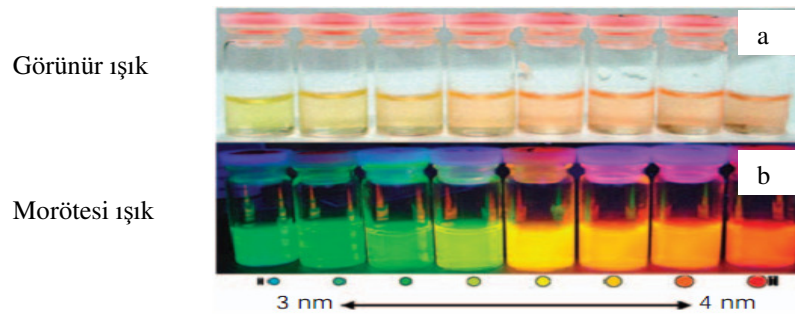
olsun. Bu durumda,  $x$  yönündeki bir serinin dirençleri toplamı Eşitlik 1.2'deki gibi verilir. Ayrıca yapının karşılıklı iki kontağı arasındaki direnç ise Eşitlik 1.3'teki gibi verilir (Arun et al., 2002). Bu sonuçlara göre, tane büyüklüklerinin, malzemenin elektriksel iletkenliği üzerinde oldukça büyük etkilerinin olduğu söylenebilir.

$$R_x = qR_g + (q-1)R_b \quad (1.2)$$

$$R_{net} = \frac{qR_g + (q-1)R_b}{pr} \quad (1.3)$$

*Elektromanyetik etki:* Yapılan çalışmalar tane boyutunun küçülmesiyle birlikte, materyalin dielektrik sabitinin değiştiğini göstermektedir. Yapılan çalışmalarda,  $PbTiO_3$  (Kurşun titanat) tanelerinin 20 nm'nin altına indirildiğinde dielektrik sabitinin önemli ölçüde arttığı görülmüştür (Hosokawa et al., 2007). Diğer taraftan, tane boyutu nanometre seviyelerine indirildiği zaman, manyetik nano kristallerde hacmin küçülmesinden ve yüzey atom etkilerinden dolayı iki önemli farklılık gözlenmektedir. Tek yönelimli manyetik parçacıklar (single domain particles), çok yönelimli parçacıklara (multi domain particles) dönüşürler ve ferromanyetik parçacıklar süper paramanyetik özellik gösterirler. Bu farklılıklar, manyetik nano parçacıkların önemli ölçüde demanyetize olmasına neden olmaktadır. Nano boyutlarda, manyetik olarak başka olgular da göze çarpmaktadır. Örneğin, 1  $\mu m$  boyunda ve 10 nm çapında bir nano tel üretildiğinde, nano telin boyunun çapına oranı 100 olacaktır. Bu örnekte olduğu gibi, nano tellerin çaplarının kritik değerlerin altına indirilmesi durumunda, tel boyunca bir mıknatıslanma olduğu gözlenmiştir (Wang et al., 2002).

*Kuantum boyut ve optik etki:* Küçük parçacıkların elektronik enerjisi,  $\Delta = \epsilon_F / N$  kadarlık enerji farkıyla birbirlerinden ayrılır. Burada  $\epsilon_F$  Fermi enerjisi ve N elektronların sayısıdır.  $\Delta$  Enerjisi  $kT$  veya  $\hbar\omega$  gibi karakteristik enerji civarına inecek kadar tane boyutu küçültülürse, kuantum boyut etkileri ortaya çıkar (Ayyub et al., 1995). Bu etkiler kuvvetli fotoluminesans ve bant aralığı değişmesidir. Şekil 1.3'te

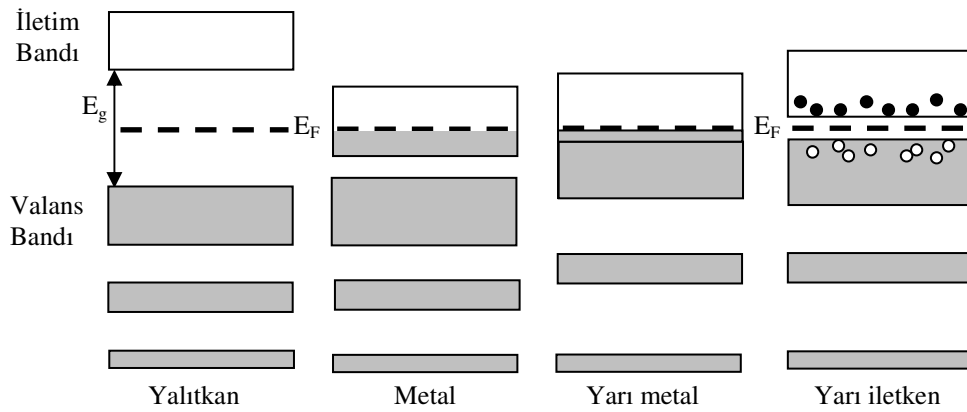


Şekil 1.3 Sulu çözelti içinde 3-4 nm boyutundaki CdTe nano parçacıklarının a) görünür bölge ışığı altındaki görüntüsü b) ve 365 nm dalga boyulu morötesi ışık altındaki fotoluminesansı (Hosokawa et al., 2007)

gösterildiği gibi, 3–4 nm boyutundaki CdTe (Kadmiyum Tellür) nano parçacıkları görünür bölgede yaklaşık saydam ve renksizdir. Fakat morötesi ışık altında fotoluminesans gösterirler. Ayrıca Gümüş parçacıkları ile yapılan çalışmalarda, tane boyutunun değiştirilmesi ile birlikte plazmon absorpsiyonunun (plasmon absorption) oldukça değiştiği gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda, tane boyutu küçüldükçe yasak enerji aralığının da arttığı belirlenmiştir (Hosokawa et al., 2007).

### 1.1 Malzemenin Elektriksel ve Optik Özellikleri

Kristal içinde atomlar birbirlerine çok yakın konumlanırlar ve bundan dolayı son tabaka elektronlarının ve kuantum hallerinin dağılımını değiştirecek kadar birbirlerini etkilerler. Birbirine yakın atomların, valans elektronları ve son tabaka hallerinde ayrılmalar meydana gelir ve birbirine yakın enerji seviyeleri ortaya çıkar. Böylece izole bir atomdaki her bir enerji seviyesinin yerini, birbirine yakın enerji seviyelerinin oluşturduğu bantlar alır (Oral, 1979). Şekil 1.4 yalıtkan, metal, yarı metal ve yarı iletkenin bant yapısını göstermektedir (Zhang, 2007). Malzemenin elektriksel



Şekil 1.4 Yalıtkan, metal, yarı metal ve yarı iletkenin bant yapısı (Zhang, 2007)

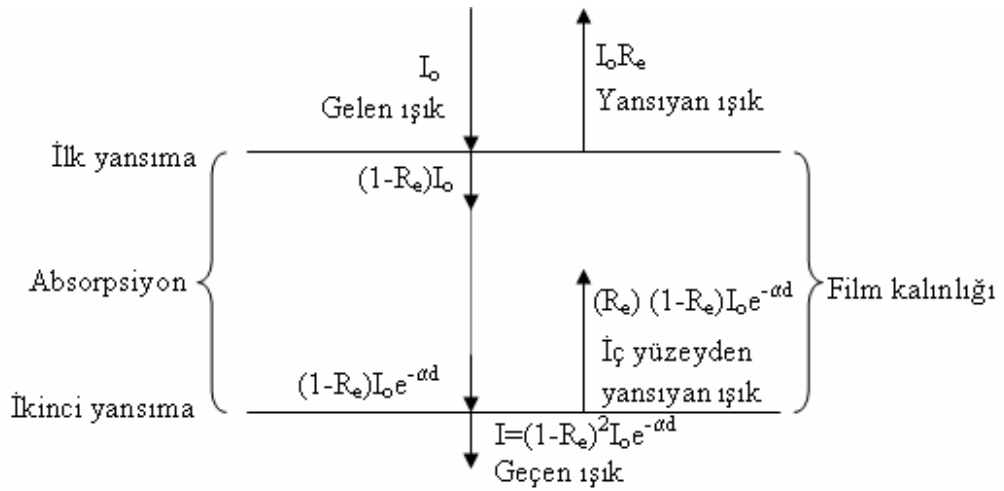
özellikleri enerji bant yapısıyla yakından ilişkilidir. Metal ve yarı metallerde elektronların bir kısmı iletim bandında bulunduğundan, serbestçe hareket eder ve elektriği kolaylıkla iletirler. Yalıtkanlarda ise, yasak enerji aralığı ( $E_g$ ) geniş olduğundan, elektronların iletim bandına geçmesi zordur. Örneğin bir elektrona 6 eV enerji verebilmek için  $10^8$  V/m elektrik alanı uygulanması gerekmektedir. Yarı iletkenlerin yasak enerji aralığı dardır. Bundan dolayı, elektronlar oda sıcaklığında bile yasak enerji aralığını geçerek iletim bandına atlayabilirler. Bir yarı iletkenin özdirenci, yalıtkanla iletkenin özdirenci değerleri arasında bulunmaktadır (Beiser, 1997). Malzemelerin yasak enerji aralığına göre sınıflandırılması Tablo 1.1’de verilmiştir

Tablo 1.1 Malzemelerin yasak enerji aralığına göre sınıflandırılması ve oda sıcaklığındaki serbest taşıyıcı yoğunlukları (Grahn, 2001)

Sınıfı	$E_g$ (eV)	$n$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
Metal	0	$10^{22}$
Yarı metal	$E_g \leq 0$	$10^{17}-10^{21}$
Yarı iletken	$0 < E_g < 4$	$< 10^{17}$
Yalıtkan	$E_g \geq 4$	$\ll 1$

Bir foton, ince film şeklindeki bir malzemeye çarptığı zaman, malzeme tarafından soğrulabilir, geçirilebilir veya yansıtılabilir. Fotonun malzemeye dik gelmesi durumunda gerçekleşebilecek olaylar Şekil 1.5’te verilmektedir (Altıokka, 2003). Burada;  $I_0$  gelen ışının şiddetini,  $R_e$  yansıma katsayısını (malzeme yüzeyinden yansıyan ışının şiddetinin malzeme yüzeyine gelen ışının şiddetine oranı),  $\alpha$  absorpsiyon katsayısını ve  $d$  ise malzemenin kalınlığını ifade etmektedir. Malzemelerin optik özellikleri, yasak enerji aralığıyla yakından ilişkilidir. Görünür bölge ışığı enerjisi 1–3 eV arasındadır. Bir metaldeki elektronlar, bu aralıktaki enerjiyi valans bandından ayrılmadan kolayca soğurabilirler. Bundan dolayı metaller saydam değildir. Soğurdukları fotonları yeniden saldıklarından dolayı metaller parlaktır. Yalıtkanlar ise bu aralıktaki enerjiye sahip fotonları soğurmadıklarından dolayı saydam olmaları

gerekmektedir, fakat fotonları saçma özelliklerinden dolayı saydam gözükmezler. Yarı iletkenlerin ise, yasak enerji aralıkları genellikle görünür bölgededir. Bundan dolayı foton enerjisi, yasak enerji aralığına yaklaşıncaya kadar fotonları soğurmazlar. Bunun yanı sıra, foton enerjisi yarı iletkenin yasak enerji aralığına denk geldiğinde fotonları soğurmaya başlarlar (Beiser, 1997).



Şekil 1.5 Işığın malzemeye dik gelmesi durumunda gerçekleşebilecek olaylar (Altıokka, 2003)

## 1.2 II-VI Bileşiklerinin Üretilme Teknikleri

II-VI bileşik yarı iletkenler, Çinko (Zn) veya Kadmiyum (Cd) ile oksijen (O), Sülfür (S), Selenyum (Se) ve Tellür (Te) elementlerinin herhangi biriyle bileşiminden oluşmaktadır ve kalkogenit (chalcogenide: elektropozitifliği yüksek bir element ile 16A grubundan bir elementin iki tanesiyle bağ yaparak oluşturduğu yapı) diye adlandırılır. II-VI bileşikleri, çeşitli varyasyonlardaki enerji bant aralıklarından dolayı, farklı elektronik ve optik yapılara sahiptir. Bununla birlikte II-VI bileşiklerini üretme teknikleri, Si (Silisyum) ve bazı III-V bileşiklerine göre yeteri miktarda gelişmemiştir. II-VI bileşikleri genellikle n-tipi iletkenlik gösterirler ve direk bant geçişine sahiptirler.

II-VI bileşikleri CRT ekran yapımında, kızılötesi veya nükleer radyasyon detektörlerinde, güneş pillerinde, kısa dalga boyunda ışık yayan aygıtlarda ve optoelektronik aygıtlarda kullanılmaktadır (Yacobi, 2003). II-VI bileşikler sadece yarı iletkenlerden ibaret değildir. Örneğin, HgTe (Civa Tellür) yarı metal olup II-VI bileşiklerindedir (Razeghi, 2009).

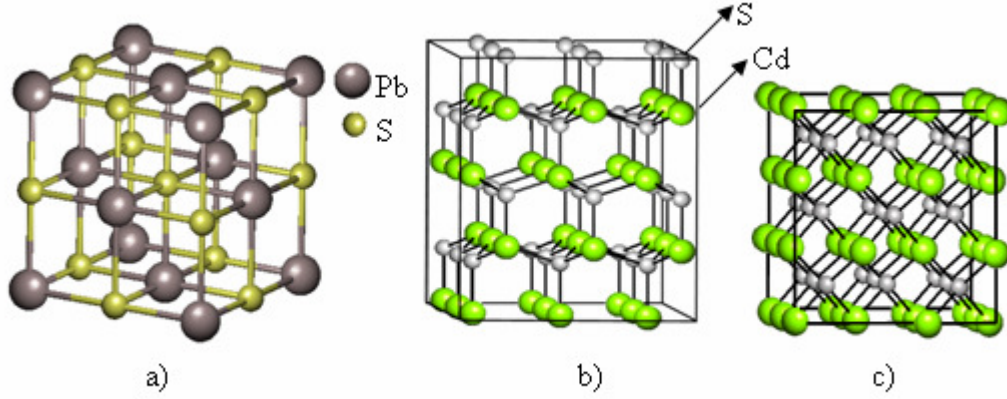
II-VI bileşikleri tek kristal ve çoklu kristal olmak üzere iki farklı yapıda üretilmektedir. II-VI yarı iletkenleri tek kristal olarak Czochralski, Bridgman, float-zone ve Lely metotlarıyla üretilmektedirler. Öte yandan epitaxial (üretilen ile alt tabanın aynı yönelime sahip olması) üretim olarak, literatürde liquid phase epitaxy (LPE), vapor phase epitaxy (VPE), metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD), molecular beam epitaxy (MBE) teknikleri bulunmaktadır (Razeghi, 2009). Ayrıca II-VI bileşiklerinin bazıları spray pyrolysis, electrodeposition ve chemical bath deposition (kimyasal biriktirme yöntemi (KBY)) teknikleri ile de üretilmektedir.

### 1.3 PbS, CdS ve CdS/PbS Yapılar

PbS (Kurşun sülfür) kübik kristal yapıda bulunmaktadır. PbS'in kristal yapısı Şekil 1.6 a'da verilmektedir. PbS direkt bant geçişine sahiptir ve yasak enerji aralığı 0,41 eV'dir (Zhang et al., 2003). PbS genellikle p-tipi iletkenlik göstermektedir (Pentia et al., 2003). Kızılötesi ışığı (IR), dalga boyuna göre IR-A (760,780–1400 nm), IR-B (1400–3000 nm) ve IR-C (3000–1000000 nm) olmak üzere üç ayrı bantta sınıflandırılır (Rossol, 2001). 3000 nm'ye sahip bir fotonun enerjisi 0,41 eV'dir. 0,41 eV ise çoklu kristal yapıdaki PbS'in yasak enerji aralığına denk gelmektedir. Bundan dolayı PbS orta-kızılötesi detektörler için kullanılmaktadır (Gaiduk et al., 2008). Ayrıca PbS foto dirençlerde, lazer diyotlarda, nem ve sıcaklık sensörlerinde, güneş ışığına karşı yapılan kaplamalarda ve dekoratif kaplamalarda kullanılmaktadır (Jauregui et al., 2003).

CdS (Kadmium Sülfür) kübik veya hegzagonal olmak üzere iki farklı kristal yapıda bulunabilen bir yarı iletkenidir. Şekil 1.6 b ve c'de kristal yapısı verilen CdS, n-tipi iletkenlik gösterir ve direkt bant geçişine sahiptir. CdS 2,42 eV yasak enerji aralığına sahiptir. Bu yasak enerji aralığı, güneş pilleri için optimum değeri

sunmaktadır. Bundan dolayı CdS, güneş pilleri için eşsiz bir materyaldir ve bu amaçla sıkça kullanılmaktadır. CdS genel olarak optoelektronik aygıtlarda, çoklu yarı iletken eklemlerde ve elektroluminesans aygıtlarda kullanılmaktadır (Kawar and Pawar, 2009).



Şekil 1.6 a) Kübik PbS, b)Hegzagonal CdS, c) Kübik CdS

PbS/CdS kontak yapısı, foto termal dönüşümlerde, IR bölgesindeki ışığı yansıtmak ve aynı zamanda görünür bölgedeki ışığı absorblamak için kullanılır. Camları PbS/CdS ile kaplamak bina içerisindeki sıcaklığı düşürmeye yardımcı olur ve bina havalandırmasındaki maliyeti oldukça düşürür (Teran et al., 1999). 1969 ve 1970 yılında ilk defa bu ikili katman tabaka güneş pili olarak oluşturulmuştur. Bu dönemde PbS/CdS eklemi için, 450 mV açık devre gerilimi ölçüldüğü duyurulmuştur. Fakat bu değerlerin doğruluğu şüphelidir. Yapılan son çalışmalarda ise PbS/CdS ikili tabakasının  $3 \text{ kW/m}^2$  aydınlatma altında 300 mV'ye kadar gerilim oluşturduğu belirlenmiştir (Garcia et al., 2007).

## BÖLÜM 2

### KİMYASAL BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE PbS ÜRETİLMESİ VE İNCELENMESİ

#### 2.1 Kimyasal Biriktirme Yöntemi

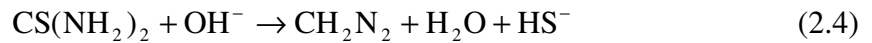
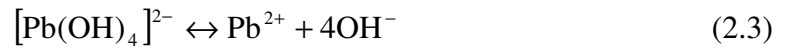
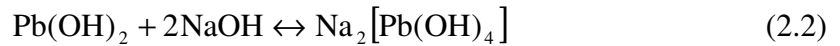
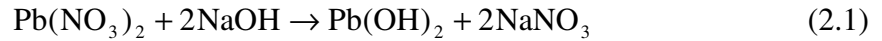
Kimyasal biriktirme yöntemi (KBY) literatürde *chemical bath deposition*, *chemical solution deposition* veya *chemical deposition* olarak geçmektedir. Bu yöntem ilk defa 1835 yılında Liebig tarafından ayna yapmak amacıyla, yüzeyi gümüş ile kaplamada kullanılmıştır (Hodes, 2003). Günümüzde KBY hem amorf hem de kristal yapıları üretmek için yaygın bir biçimde kullanılmaktadır (Mitzi, 2009). KBY kısaca, çözelti içinde kimyasal reaksiyon oluşturarak katı yüzeyde çökelti meydana getirme işlemidir. Kimyasal reaksiyon sonucu kristal oluşumu, ilk olarak her biri birkaç nanometre boyutunda çekirdekler yığını halinde meydana gelir. Daha sonra bu yığınların her biri büyüyerek kristal yapıyı meydana getirirler. Çekirdekleşme mekanizması homojen ve heterojen olmak üzere iki biçimde meydana gelir (Jones, 2002). Homojen çekirdekleşme, çözeltideki iyonların veya moleküllerin birbirleri ile çarpışmasından dolayı oluşur. Bu olay iyice doyurulmuş çözeltilerde meydana gelir. Bu oluşumda sıcaklık ve diğer değişkenler de rol oynar (Hodes, 2003). Heterojen çekirdekleşme ise çözeltide bulunan yabancı madde yüzeylerinde veya çözeltideki katı yüzeylerde meydana gelir (Jones, 2002). Heterojen çekirdekleşmede, iyonlar veya moleküller yüzey tarafından adsorplanırlar ve çözeltideki iyon veya moleküllerin bunlara difüzyon yoluyla girmesiyle kristal olarak büyürler. Heterojen çekirdekleşmede aşırı doygun çözeltiliye ihtiyaç yoktur (Hodes, 2003). Bununla birlikte çözeltide homojen ve heterojen çekirdekleşmeyi birbirinden ayırt etmek oldukça zordur (Jones, 2002).

KBY içinde, heterojen çekirdekleşme mevcut olduğu için kaplanacak yüzeyin temizliği oldukça önem kazanır. Yüzeye numunenin yapışması ve kaliteli kaplama

yapabilmek için yüzey önce temizlenmeli ve ardından kurutulmalıdır. Çünkü yüzeyde tozlar, yağlar, parmak izleri, saç, kağıt lifleri, iyonlar, tuzlar, oksitler ve metal artıkları bulunabilir. Yüzeyde bu istenmeyen maddelerin bulunması numunenin yüzeye zayıf yapışmasına, gözeneklerin oluşmasına, ısıtma işlemlerinden geçirilirken filmin çatlamasına ve elektrik uygulamalarında kısa devre meydana gelmesine neden olur. Yüzeydeki kirlerin ortadan kaldırılması için yüzey aseton, metanol, etanol, izopropanol, deiyonize su ve bazı deterjanlar gibi organik çözücüler ile bazı polar çözücüler kullanılmalıdır (Mitzi, 2009).

## 2.2 KBY ile PbS Üretilmesine Tarihsel Bakış

KBY ile üretilen ilk bileşik PbS dir. Puscher 1869'da farklı metalleri boya kullanmadan yeni ve ucuz bir yöntemle kapladığını duyurdu. Bu aslında KBY ile PbS üretilmesi idi (Hodes, 2003). PbS'in üretilmesindeki kimyasal süreçler Pentia et al. (2003) tarafından Eşitlik 2.1 ve 2,6 arasındaki gibi verilmektedir.



Osheroov and Golan (2008) tarafından yapılan çalışmada, Kurşun nitrat ( $Pb(NO_3)_2$ ) konsantrasyonu 0,00224 M ve 0,01346 M aralığında değiştirilerek deneyler yapılmış ve 0,00224 M  $Pb(NO_3)_2$  kullanıldığında PbS tanelerinin yüzeyi tamamen kaplamadıkları rapor edilmiştir.  $Pb(NO_3)_2$  konsantrasyonunun arttırılmasıyla PbS tanelerinin genişlediği ve tüm yüzeyi kapladığı görülmüştür. Fakat konsantrasyonun 0,00897 M'nin üzerine çıkarılması ile birlikte yüzeyde Kurşun hidroksit ( $Pb(OH)_2$ ) yapılarının oluşabileceği rapor edilmiştir. Ayrıca yine bu çalışmada, tiyöüre ( $CS(NH_2)_2$ ) konsantrasyonu 0,0032 M ve 0,0512 M aralığında değiştirilerek deneyler yapılmış ve tiyöüre konsantrasyonu artarken PbS tanelerinin büyüdüğü ve 0,0512 M değerinin üzerine çıkıldığında ise tanelerin tekrar küçülme eğilimi gösterdiği saptanmıştır. Sodyum hidroksit (NaOH) konsantrasyonu değiştirilerek yapılan deneylerde ise NaOH konsantrasyonunun azaltılması, oluşan PbS'in zayıf kristallenmesine ve amorf yapıya kaymasına neden olurken (Seghaier et al., 2006) NaOH konsantrasyonunun arttırılması sonucunda PbS'in alt taban yüzeyinin heryerini kapladığı ve filmin kompakt olmasına neden olduğu görülmüştür (Osheroov and Golan., 2008). Fakat NaOH konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonunda (fresh stock) 0,57 M'nin üzerine çıkarılmasıyla birlikte kristallenmenin bozulduğu saptanmıştır (Seghaier et al., 2006). Osheroov et al. (2006) tarafından yapılan çalışmada, KBY için çözeltilerin toplam hacmine göre uygun miktarların 0,0089 M ( $PbNO_3$ )<sub>2</sub>, 0,051 M  $CS(NH_2)_2$  ve 0,146 M NaOH olduğu saptanmıştır.

KBY ile PbS üretilirken, suda çözülmüş oksijenin bulunmaması gerekmektedir. Havada bulunan oksijen, suya temas ettiğinde difüzyon yolu ile suya girer. 30 °C sıcaklık ve 760 mmHg basınçta 1 litre tuzsuz su, havadan 7,5 mg oksijen kapabilir (Gordon et al., 2004). Eğer su saf ise, havadan oksijen yakalaması ilk başlarda çok daha hızlı meydana gelir (Richardson, 1994). Özellikle yarı iletken üretimi, saf suya ihtiyaç duymaktadır. Suda çözülmüş oksijen bulunması, tabakanın yıkanması esnasında oksitlenmeye neden olur (Sinha and Li, 2000). KBY ile PbS üretilirken, Osheroov et al. (2006) ve Osheroov and Golan (2008) tarafından yapılan çalışmalarda, sudaki çözülmüş oksijen miktarını azaltmak için, deney sırasında, çözeltilerin yüzeyi saf azot ( $N_2$ ) gazı ile bombardıman edilmiştir.

### 2.3 KBY ile PbS Üretimine Getirilen Yenilik

KBY ile PbS üretilirken, literatürde bu yöntemle PbS üretilmesinde kullanılmayan sodyum sülfid ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) kullanılmıştır. Sodyum sülfid, oksitlenmenin istenmediği sanayi alanlarında, suda bulunan çözülmüş oksijen miktarını azaltmakta tercih edilen kimyasallardan biridir. Çünkü sodyum sülfid, katalizörlü veya katalizörsüz kullanıldığında bile oldukça etkili bir oksijen yakalayıcıdır. Ayrıca sodyum sülfid düşük sıcaklıklarda ve 9 ve 10 gibi yüksek pH değerlerinde hemen oksijeni yakalamaktadır (Rayaprolu, 2009). PbS üretiminde sodyum sülfid kullanılması, sudaki çözülmüş oksijeni ortadan kaldırmak için azot gazı kullanılmasını ortadan kaldırmaktadır. Buna ek olarak sodyum sülfid, KBY ile PbS üretilirken, kimyasal reaksiyonda inhibitör (negatif katalizör, reaksiyon yavaşlatıcı) etkisi göstermiştir.

### 2.4 KBY ile PbS Üretilmesi

Deneyler set I, set II, set IIIa ve set IIIb olmak üzere dört ayrı guruba ayrılmıştır. Bu dört grupta kullanılan kimyasallar ve final çözeltideki (tüm kimyasallar ve deiyonize su eklendikten sonra) molariteleri Tablo 2.1’de gösterilmektedir. Önceki çalışmalar dikkate alınarak, kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları Tablo 2.1’de set II’de verilmektedir. Deneylerde önce  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  sulu çözeltisi banyo kabına konulmuştur.

Tablo 2.1 Deneylerde kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları

Deney	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (M)	$\text{NaOH}$ (M)	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (M)	$\text{Na}_2\text{SO}_3$ (M)
Set I	0,0199	0,1146	0,1051	0
Set II	0,0089	0,1460	0,0510	0
Set IIIa	0,0089	0,1460	0,0510	0,00023
Set IIIb	0,0089	0,1460	0,0510	0,00079

Bunun üzerine NaOH sulu çözeltisi eklenmiştir. Çözelti NaOH eklenmesiyle birlikte beyaz süt rengini almıştır. Süt rengine ortamda bulunan  $Pb(OH)_2$  iyonlarının neden olduğu düşünülmektedir. Süt rengindeki çözeltiye NaOH eklenmesiyle çözelti berrak renge dönmektedir.  $CS(NH_2)_2$  sulu çözeltileri set I'de süt rengindeki çözeltiye ve diğer setlerde berrak çözeltilere eklenmiştir. Set IIIa ve IIIb'de  $CS(NH_2)_2$ 'den önce  $Na_2SO_3$  eklenmiştir. Set I'de toplam hacim 50 mL ve diğer setlerde 70 mL olarak ayarlanmıştır. Bütün deneylerde, banyo sıcaklığı  $30 \pm 1$  °C olarak ayarlanmıştır. Set I 20 dk'de, set II 40 dk'de, set IIIa 140 dk'de ve set IIIb 190 dk'de sonlandırılmıştır.

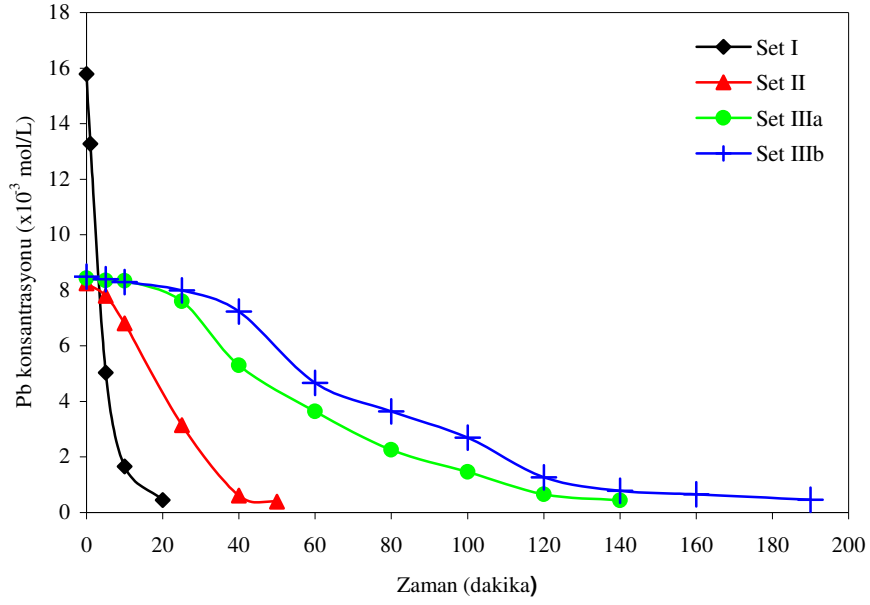
Bütün deneylerde pH ölçümü, tiyoüre eklendikten hemen sonra yapılmıştır. Set I'de pH 12.88, set II'de 12.99, set IIIa'da 13.02 ve set IIIb'de 13.01 olarak ölçülmüştür.

## 2.5 PbS Oluşum Reaksiyonunun Kimyasal Kinetiği

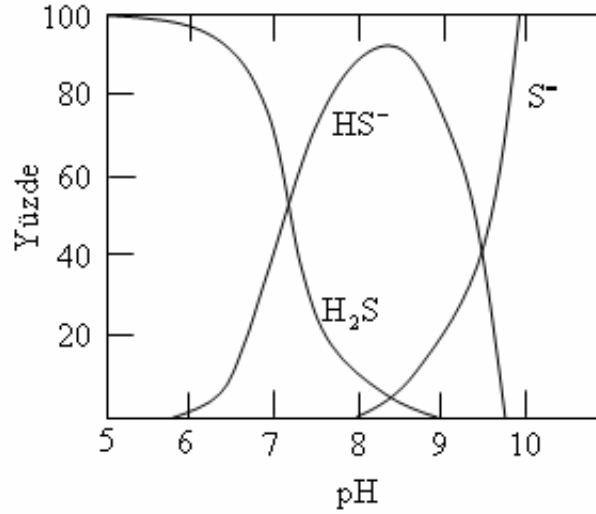
PbS oluşumunda literatürden farklı olarak  $Na_2SO_3$  kullanılmış ve  $Na_2SO_3$ 'ün reaksiyon üzerindeki etkisini anlamak için tepkimenin kimyasal kinetiği incelenmiştir.

Çözeltideki Pb konsantrasyonu GBC 933AA atomik absorpsiyon cihazı ile ölçülmüştür. Bütün deneylerde, deney sırasında çözelti kabının içinden alınan numune çözelti, önce sulandırılmış ve hemen ardından atomik absorpsiyon cihazına konsantrasyon ölçümü için konulmuştur. Set I, II, IIIa ve IIIb'deki Pb konsantrasyonu, sırasıyla % 97, 95, 95 ve 95 oranında azaldığında, konsantrasyon ölçümüne ve deneye son verilmiştir. Pb konsantrasyonunun zamana karşı değişimi Şekil 2.1'de verilmektedir.

$S^{2-}$  iyonları ise teorik yaklaşımla hesaplanmıştır. Şekil 2.2'de bir çözeltideki  $HS^-$ ,  $H_2S$  ve  $S^{2-}$  iyon yüzdesinin pH'a bağlı olarak nasıl değiştiği gösterilmektedir (Wang et al., 2006). pH 9'a yaklaştıkça  $H_2S$  molekülü  $HS^-$  iyonlarına dönüşmüş ve pH 10'a yaklaştığında ise ortamdaki bütün  $HS^-$  iyonları  $S^{2-}$  iyonlarına dönüşmüştür. Yapılan bütün deneylerde pH 10'dan büyük olduğu için, tiyoüredeki sülfür atomlarının tamamının iyonlaştığı kabul edilerek,  $S^{2-}$  iyon konsantrasyonları yaklaşık olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2.1 Zamana karşı çözeltilerdeki Pb konsantrasyonları



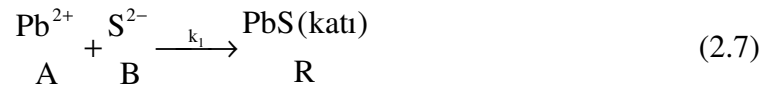
Şekil 2.2 Hidrojen sülfür dengesi üzerinde pH'nin etkisi (Wang et al., 2006)

Şekil 2.1 incelendiğinde, bütün deneylerde Pb konsantrasyonu, reaksiyonun başladığı anlarda yavaş ve belli sürelerden sonra hızlı olarak düşmüştür. Reaksiyonların

sonlarına doğru ise Pb konsantrasyonu azalması yeniden yavaşlamıştır. Reaksiyonların başladığı anlarda, Pb konsantrasyonunun yavaş ve belli bir süreden sonra aniden azalması bu reaksiyonun otokatalitik olduğunu göstermektedir. Belova et al. (2002) tarafından yapılan çalışmada, bu tepkimenin otokatalitik olduğu belirlenmiştir. Deneylerin sonlarına doğru ise Çözeltilerdeki iyon konsantrasyonları düşmüş, buna bağlı olarak reaksiyon azalmış ve Pb konsantrasyonunun azalması yavaşlamıştır.

KBY ile PbS üretilirken literatürdeki konsantrasyonlar dikkate alınarak yapılan deney set II'dir. Şekil 2.1 incelendiğinde set II'de Pb konsantrasyonu yaklaşık 40 dakikada bitmiştir. Set I'de ise Pb konsantrasyonu 20 dakikada bitmiştir. Bu sonuca göre ortamda  $Pb(OH)_2$  molekülünün artması reaksiyon hızının fazla olmasına neden olmuştur. Set IIIa ve IIIb'de ise Pb konsantrasyonu sırasıyla 140 ve 190 dakikada bitmiştir. Bu sonuçlara göre ortamda bulunan  $Na_2SO_3$  bileşiği inhibitör etkisi göstererek reaksiyon hızının yavaşlamasına neden olmuştur. Bu durumda set IIIa ve IIIb'de tepkime hem otokatalitik hem de inhibitörlü bir tepkimedir.

Kimyasal tepkime, inhibitör yokluğunda Eşitlik 2.7'deki gibi olur. Burada  $k_1$  reaksiyon hız sabitidir. Reaksiyon sonucu oluşan katı PbS, çekirdekleşmeye neden olduğundan çökelmeyi hızlandırır. PbS taneciklerinin toplam yüzeyi büyüdükçe çökme hızı artar. Böylece Eşitlik 2.7'deki tepkime otokatalitik bir tepkime gibi davranır. Birim hacimdeki tanecik sayısının zamanla değişmediği, ancak tanecik çaplarının büyümesi sonucu toplam yüzey alanının artacağı varsayılarak, Eşitlik 2.7 için hız ifadesi, otokatalitik bir tepkimede Eşitlik 2.8'deki gibi verilir (Belova et al., 2002).



$$\left( -\frac{dC_A}{dt} \right)_1 = k_1 (C_{A0} - C_A)^{2/3} C_A C_B \quad (2.8)$$

Burada,  $C_{A0}$  A reaktantının başlangıçtaki konsantrasyonu,  $C_A$  A reaktantının t anındaki konsantrasyonu ve  $k_1$  reaksiyon hız sabitidir.

Katalizörlü bir tepkimede, toplam tepkime mekanizması Eşitlik 2.9'daki gibi verilir (Levenspiel, 1999).



Burada, C katalizör/inhibitördür. Eşitlik 2.9'a karşılık gelen hız ifadesi Eşitlik 2.10'daki gibi olacaktır (Rothenberg, 2008).

$$\left( -\frac{dC_A}{dt} \right)_2 = k_2 C_C^m C_A C_B \quad (2.10)$$

Burada;  $C_C$  sodyum sulfitin konsantrasyonu olup değeri sabittir ve m sodyum sulfit'e göre tepkime mertebesidir. Tepkime A ve B'ye göre birinci mertebededir (Belova et al., 2002). Böylece toplam tepkime hızı Eşitlik 2.11'deki gibi yazılır.

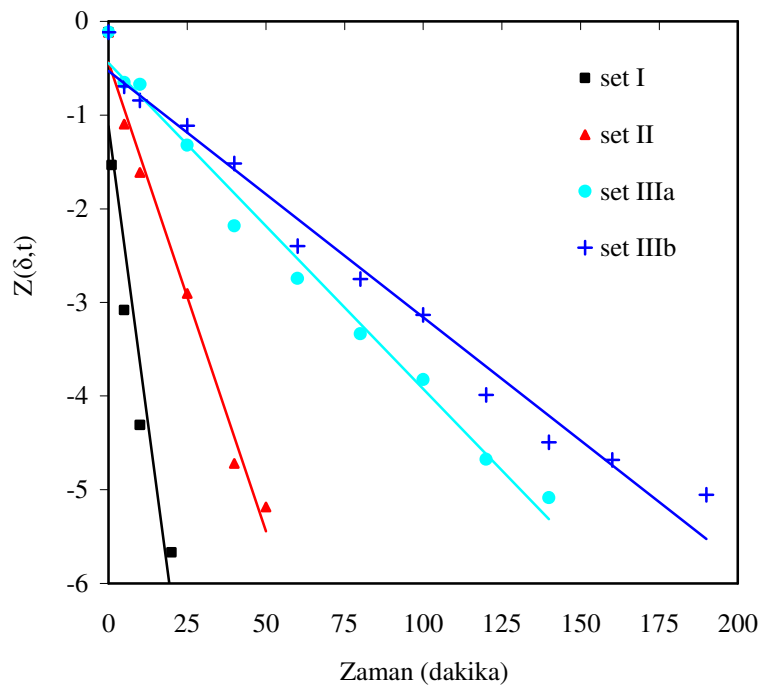
$$-\frac{dC_A}{dt} = k_{\text{obs.}} (C_{A0} - C_A)^{2/3} C_A C_B \quad (2.11)$$

Burada,  $k_{\text{obs.}} = (k_1 + k_2 C_C^m)$  olup gözlenen reaksiyon hız sabitidir. Eşitlik 2.11'in çözümünden Eşitlik 2.12 elde edilir (Belova et al., 2002).

$$\begin{aligned} Z(\delta, t) = & \frac{1}{2} \ln \frac{(1 - (1 - \delta)^{1/3})^3}{\delta} - \frac{1}{2\beta^{2/3}} \ln \frac{(\beta^{1/3} - (1 - \delta)^{1/3})^3}{\beta - (1 - \delta)} - \sqrt{3} \arctg \frac{2(1 - \delta)^{1/3} + 1}{\sqrt{3}} \\ & + \frac{\sqrt{3}}{\beta^{2/3}} \arctg \frac{2(1 - \delta)^{1/3} + \beta^{1/3}}{\beta^{2/3} \sqrt{3}} - \frac{\sqrt{3}(1 - \beta^{2/3})}{\beta^{2/3}} \arctg \frac{1}{3} = C_{A0}^{5/3} (1 - \beta) k_{\text{obs.}} t \end{aligned} \quad (2.12)$$

Burada;  $\delta = C_A / C_{A0}$  ve  $\beta = C_{B0} / C_{A0}$  dir. Eşitlik 2.12'den görüleceği üzere zamana karşı  $Z(\delta, t)$  grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden  $k_{\text{obs.}}$  bulunur.  $Z(\delta, t)$ 'nin zamana karşı grafikleri, farklı  $C_C$  değerlerinde,

303 K sabit sıcaklık ve 12.88 – 13.02 pH değerinde Şekil 2.3'te verilmektedir. Şekil 2.3'teki grafiklere ait doğruların eğimlerinden,  $k_{obs}$  değerleri  $C_C$ 'ye bağlı olarak Tablo 2.2'de verilmiştir. Tablo 2.2'deki değerler grafiğe geçirildiğinde Şekil 2.4 elde edilir. Şekil 2.4'teki verilerden set I için  $k_1 = 59,808 \text{ L}^{1,67} \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1,67}$ , set II için  $k_1 = 62,8 \text{ L}^{1,67} \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1,67}$ ,  $k_2 = -96,5 \text{ L}^{1,77} \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1,77}$  ve  $m=0,1$  olarak bulunur.

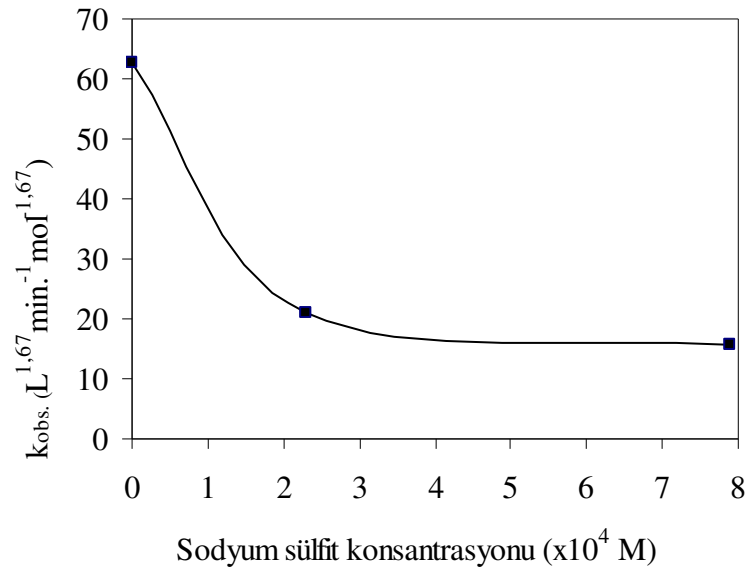


Şekil 2.3  $Z(\delta,t)$ 'nin zamana karşı grafikleri

Tablo 2.2 Gözlenen reaksiyon hız sabitinin  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  konsantrasyonuna bağlı değerleri

Deney adı	Set I	Set II	Set IIIa	Set IIIb
$C_C$ (mol/L)	0	0	0,00023	0,00079
$k_{obs.}$ ( $\text{L}^{1,67} \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1,67}$ )	59,808	62,794	21,053	15,721

Burada,  $k_2$  'nin negatif çıkması sodyum sülfidin inhibitör (negatif katalizör) olarak etki ettiğini göstermektedir. Set I için elde edilen  $k_1$  değerinin set II için elde edilen  $k_1$  değerinden düşük çıkması, set I'deki pH'nin set II'deki pH'den farklı olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.4 İnhibitör konsantrasyonuna bağlı olarak gözlenen reaksiyon hız sabiti eğrisi

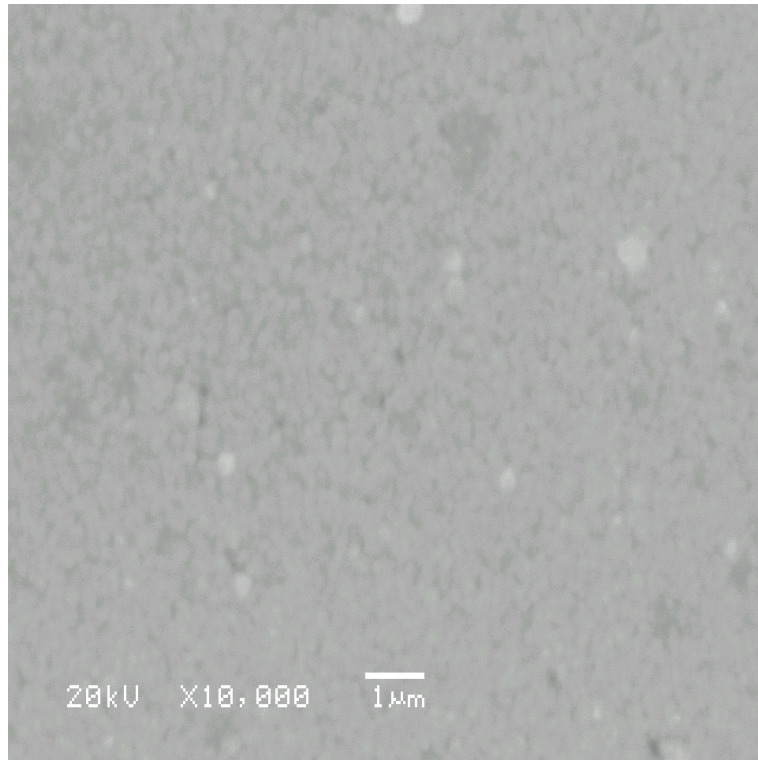
Reaksiyonun gözlenen hız sabitlerinin sodyum sülfidin etkisiyle düştüğü Şekil 2.4'te açıkça görülmektedir. Bu grafik yardımı ile PbS oluşumunda gözlenen reaksiyon hızı, sodyum sülfid konsantrasyonu değiştirilerek istenilen değerlere ayarlanabilir.

## 2.6 Elde Edilen PbS İnce Filmlerinin SEM ve EDS Analizleri

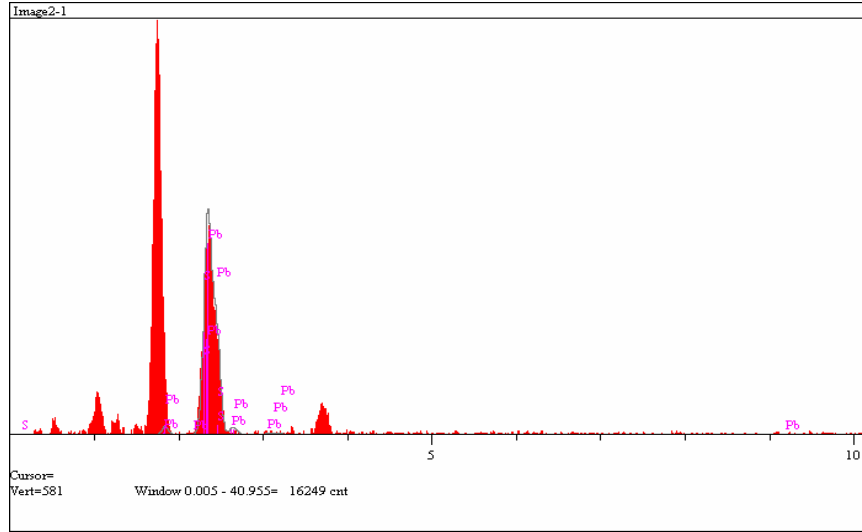
KBY ile elde edilen PbS ince filmlerinin yüzey morfolojileri ve Pb/S oranları JEOL SM-5600LV elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

Set I'den elde edilen PbS ince filminin 10000 büyütmedeki yüzey görüntüsü Şekil 2.5'te verilmektedir. Şekil 2.5 incelendiğinde, PbS tanelerinin yüzeyinde pinhol

olduğu görülmektedir. Set I'den elde edilen PbS ince filminin EDS sonucu ise Şekil 2.6'da verilmektedir. Şekil 2.6 incelendiğinde, oluşumda sadece Pb ve S atomlarının olduğu görülmektedir. Elementel analiz sonucu, Pb/S oranı 72/28 çıkmıştır. Bu sonuÇ, ortamda fazladan Pb atomlarının olduğunu ve oluşumun homojen olmadığını göstermektedir.

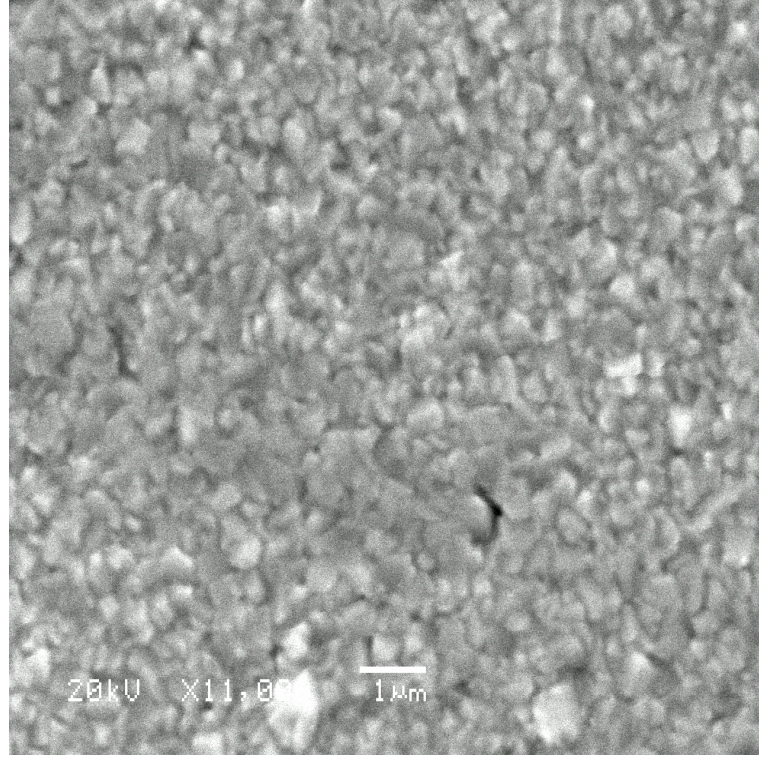


Şekil 2.5 Set I'den elde edilen PbS ince filminin SEM grntŐ

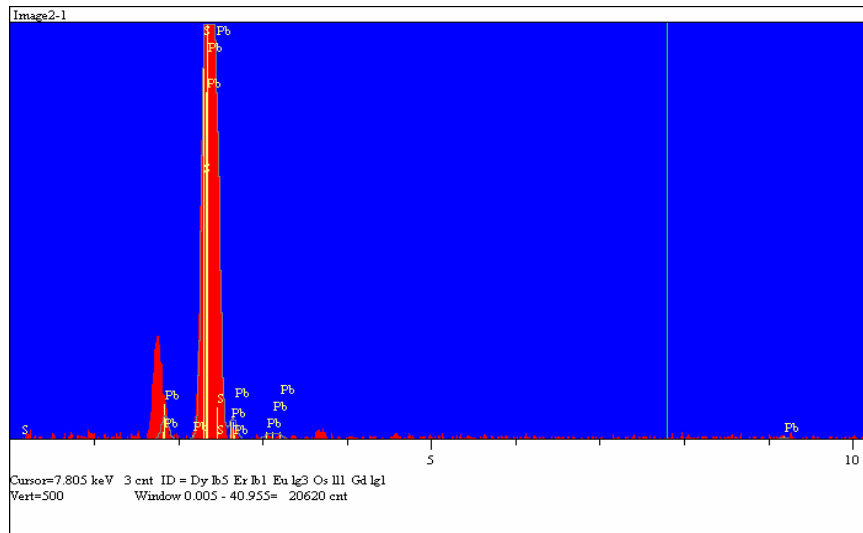


Şekil 2.6 Set I'den elde edilen PbS ince filminin 5 µm x 5 µm yüzeyinden alınan EDS sonucu

Set II'den elde edilen PbS ince filminin 11000 büyütmedeki SEM görüntüsü Şekil 2.7'de verilmektedir. Set II'de literatürde kullanılan kimyasallar ve konsantrasyonları kullanılarak PbS üretilmiştir. Bundan dolayı set II'deki reaksiyon hızının, olağan hız olduğu varsayılmaktadır. Reaksiyon hızı olağan olduğunda, üretilen PbS ince filminin Şekil 2.7'de görülen SEM görüntüsünden, tanelerin set I'den elde edilen filmin tanelerine göre daha büyük olduğu ve hemen hemen yüzeyi tamamen kapladıkları görülmektedir. Fakat yüzeyde pinhollerin de olduğu görülmektedir. Set II'den elde edilen PbS ince filminin EDS sonucu Şekil 2.8'de verilmektedir. Şekil 2.8 incelendiğinde oluşumda sadece Pb ve S atomlarının olduğu görülmektedir. Elementel analiz sonucu, Pb/S oranı 60/40 çıkmıştır. Buna göre ortamda fazladan Pb atomları bulunmaktadır. Fakat Set I'e göre Pb/S oranı 1'e daha çok yaklaşmıştır. Bu sonuca göre reaksiyon hızının olağandan fazla olması yapıyı amorfı yaklaştırmıştır.

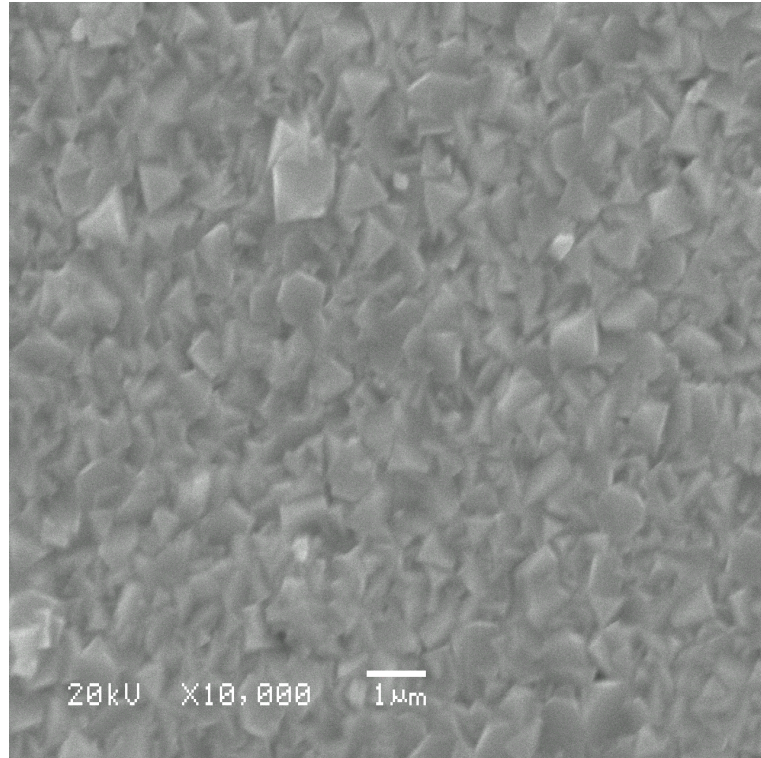


Şekil 2.7 Set II'den elde edilen PbS ince filminin SEM görüntüsü

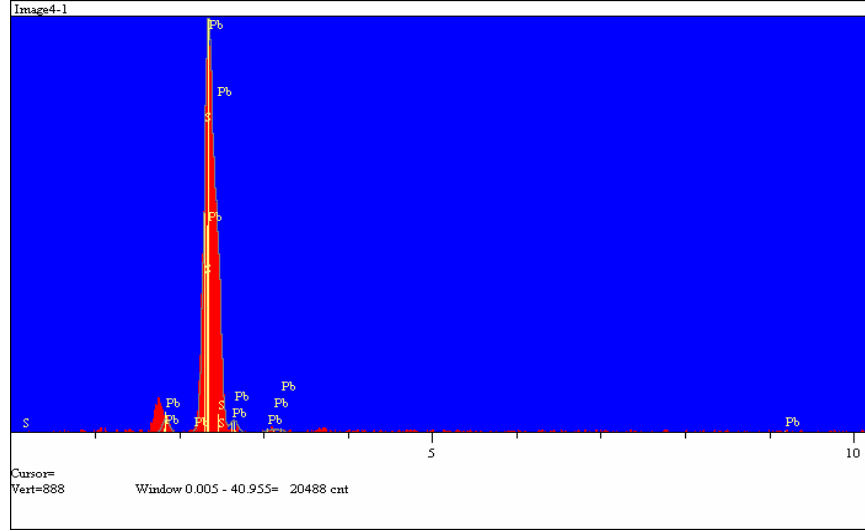


Şekil 2.8 Set II'den elde edilen PbS ince filminin 2 μm x 2 μm yüzeyinden alınan EDS sonucu

Set IIIa'dan elde edilen PbS ince filminin 10000 büyütmedeki SEM görüntüsü Şekil 2.9'da verilmektedir. Set IIIa'dan elde edilen PbS ince filminin SEM görüntüsü, diğer filmlerin SEM görüntüsünden farklıdır. Görüntü oldukça berrak ve nettir. Oluşan PbS taneleri yüzeyi tamamen kaplamışlardır. Set I ve II'den elde edilen filmlerde pinhollere rastlanmaktaydı fakat set IIIa'dan elde edilen PbS ince filminin yüzeyinde pinhollere rastlanmamaktadır. Bu, kristalleşmenin yükseldiğini göstermektedir. Bu sonuca göre, reaksiyon hızının set IIIa'daki reaksiyon hızından yüksek olması, yüzeyin bazı bölgelerinde tepkimenin olmamasına veya tanelerin tüm yüzeyi kaplamamasına neden olmaktadır. Şekil 2.10'da Set IIIa'dan elde edilen PbS ince filminin EDS sonucu verilmektedir. Set I ve II'deki EDS sonuçlarında olduğu gibi, bu filmin de EDS sonucunda sadece Pb ve S atomlarına ait pikler vardır. Elementel analiz sonucu Pb/S



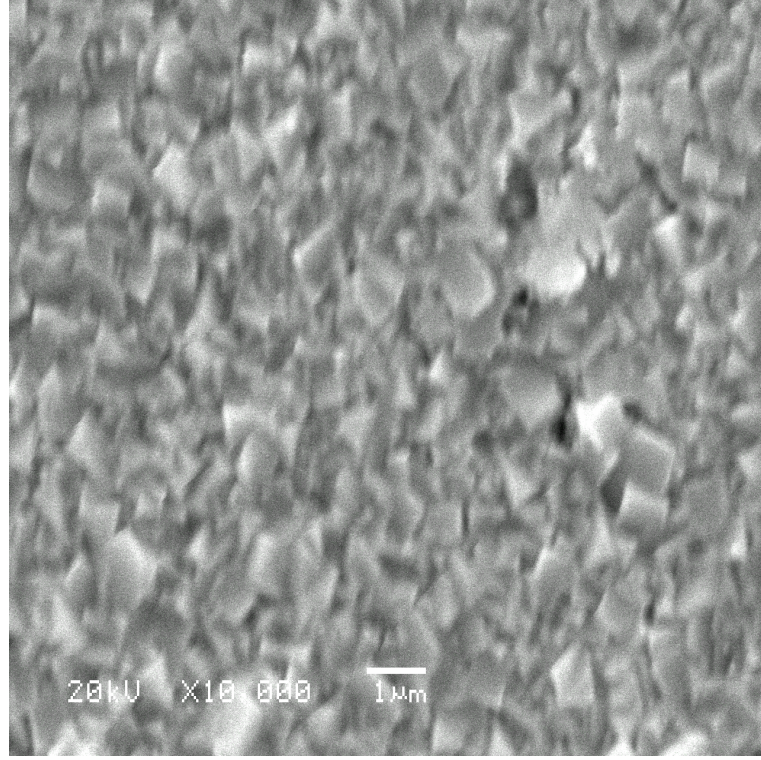
Şekil 2.9 Set IIIa'dan elde edilen PbS ince filminin SEM görüntüsü



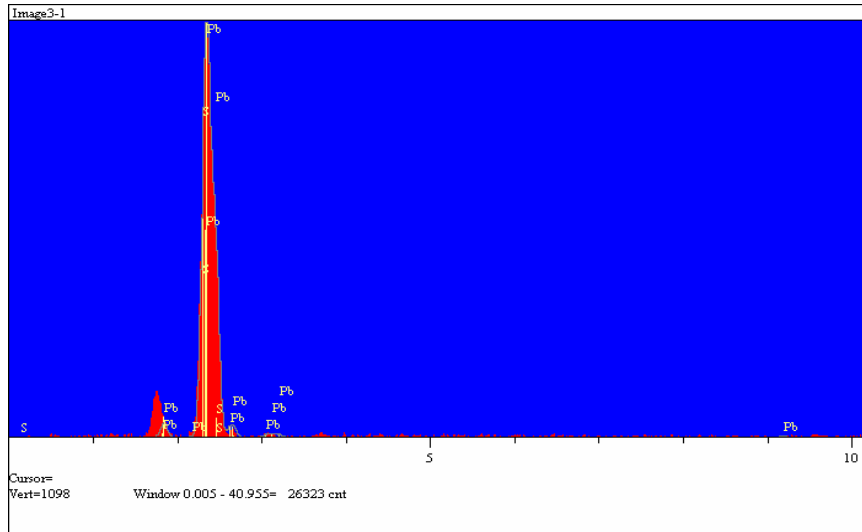
Şekil 2.10 Set IIIa'dan elde edilen PbS ince filminin 2 µm x 2 µm yüzeyinden alınan EDS sonucu

oranı 57/43 çıkmıştır. Bu sonuç oluşumun tamamen ideal olmadığını göstermektedir. Çünkü ortamda fazladan Pb atomları bulunmaktadır. Pb/S oranı 1,3 değerindedir. Set I ve set II'den elde edilen PbS ince filmlerinin Pb/S oranları ise sırası ile 2,57 ve 1,5 değerlerindedir. Bu sonuçlara göre, reaksiyonun gözlenen hız sabiti  $21 \text{ L}^{1,67} \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1,67}$  değerine düşürüldüğünde yapıdaki Pb/S oranı bire daha fazla yaklaşmış ve yapı daha homojen oluşmuştur.

Set IIIb'den elde edilen PbS ince filminin 10000 büyütmedeki yüzey görüntüsü Şekil 2.11'de verilmektedir. Set IIIb'den elde edilen PbS yüzeyinde pinholler tekrar ortaya çıkmıştır. Pinhollerin oluşması, oluşumun yüzeyi tamamen kaplamadığının bir göstergesidir. Bu sonuca göre, yüzeyin taneler tarafından kaplanmasında veya yüzeyin kompakt olmasında reaksiyon hızının etkisi oldukça yüksektir. Set IIIb'den elde edilen PbS ince filminin EDS sonucu Şekil 2.12'de verilmektedir. Şekil 2.12'ye göre yüzeyde sadece Pb ve S atomları mevcuttur. Elementel analiz sonucu, Pb/S oranı 64/36 (1,78) çıkmıştır. Bu değer, reaksiyon hızının olağan olduğu set II'den elde edilen filmin Pb/S oranından yüksektir. Bu sonuca göre reaksiyon hızı Set IIIa'dakinden daha düşük olduğunda yapıdaki Pb atom fazlalığı artmaktadır. PbS ile yapılan çalışmalarda gözlenen reaksiyon hız sabiti yaklaşık  $21 \text{ L}^{1,67} \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1,67}$  olduğunda film



Şekil 2.11 Set IIIb'den elde edilen PbS ince filminin SEM görüntüsü



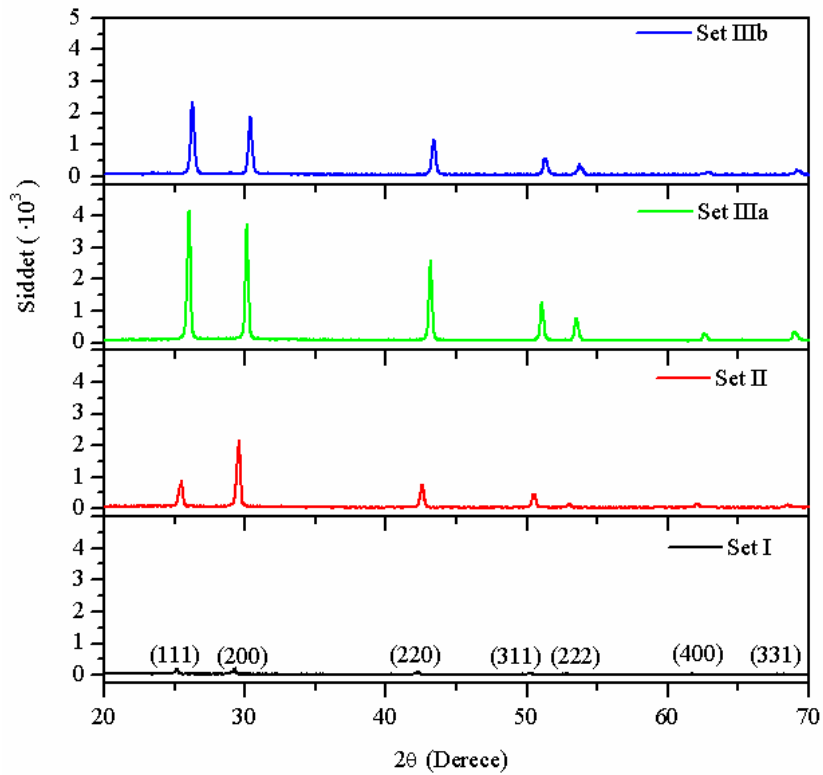
Şekil 2.12 Set IIIb'den elde edilen PbS ince filminin 2μm x 2μm yüzeyinden alınan EDS sonucu

yüzeyindeki pinholler kaybolmuş ve Pb/S oranı 1'e yaklaşmıştır. Gözlenen reaksiyon hız sabiti bu değerin altında veya üstünde olduğunda ise pinholler tekrar ortaya çıkmış ve Pb/S oranı 1'den uzaklaşmıştır.

## 2.7 Elde Edilen PbS İnce Filmlerinin X-ışını Analizleri

Elde edilen filmlerin XRD (X-Ray diffraction) sonuçları RIGAKU D/MAX 220H XRD cihazı ile elde edilmiştir.

Şekil 2.13 elde edilen PbS ince filmlerinin XRD sonuçlarını göstermektedir. XRD analizlerinde, bütün filmlerin kübik yapıda oldukları çıkmıştır. Set I ve Set II'den



Şekil 2.13 Elde edilen PbS ince filmlerinin XRD sonuçları

elde edilen filmlerde en yüksek şiddet (200) düzlemine aittir. Set IIIa ve IIIb'den elde edilen filmlerde ise en yüksek şiddet (111) düzlemine aittir. Set IIIa'dan elde edilen filmin (111) düzlemine ait pik şiddeti, reaksiyon hızının olağan olduğu set II'den elde edilen filmin (111) düzlemine ait pik şiddetinden yaklaşık 4,7 kat ve (200) düzlemine ait pik şiddeti ise yaklaşık 1,74 kat daha yüksek çıkmıştır. Set IIIb ve Set II karşılaştırıldığında, set IIIb'den elde edilen filmin (111) düzlemine ait pik şiddeti set II'den elde edilen filmin (111) düzlemine ait pik şiddetinden 2,7 kat fazla iken (200) düzlemine ait pik şiddeti ise 0.88 kat azdır. Tablo 2.3, Eşitlik 2.13'teki Debye Scherrer formülü kullanılarak elde edilen kristalit büyüklüklerini göstermektedir.

$$\text{Kristalit boyutu} = \frac{0,089 \cdot 180 \cdot \lambda}{3,14 \cdot B \cdot \cos \theta} \text{ (nm)} \quad (2.13)$$

Burada,  $\lambda$  gelen ışının dalgaboyu, B pik yarı genişliği ve  $\theta$  pik merkezindeki açının yarısıdır (Bhowmik et al, 2008). Tablo 2.3'e göre (111) düzlemi hariç en yüksek kristalit büyüklüğüne set IIIa'dan elde edilen PbS ince

Tablo 2.3 XRD sonuçlarından elde edilen kristalit büyüklükleri

Düzlem	(111)	(200)	(220)	(311)
Set I	68 nm	67 nm	64 nm	45 nm
Set II	67 nm	67 nm	64 nm	50 nm
Set IIIa	63 nm	70 nm	73 nm	68 nm
Set IIIb	59 nm	62 nm	60 nm	59 nm

filmde rastlanmıştır. Set IIIa'dan elde edilen filmin, kristalit büyüklüklerinin diğer filmlerinkinden yüksek çıkması ve bunun yanı sıra pik şiddetlerinin de diğer filmlerinkinden yüksek olması, bu filmde kristalleşmenin diğer filmlere göre yüksek olduğunu göstermektedir. Bu sonuçları SEM görüntüsü de desteklemektedir. Set

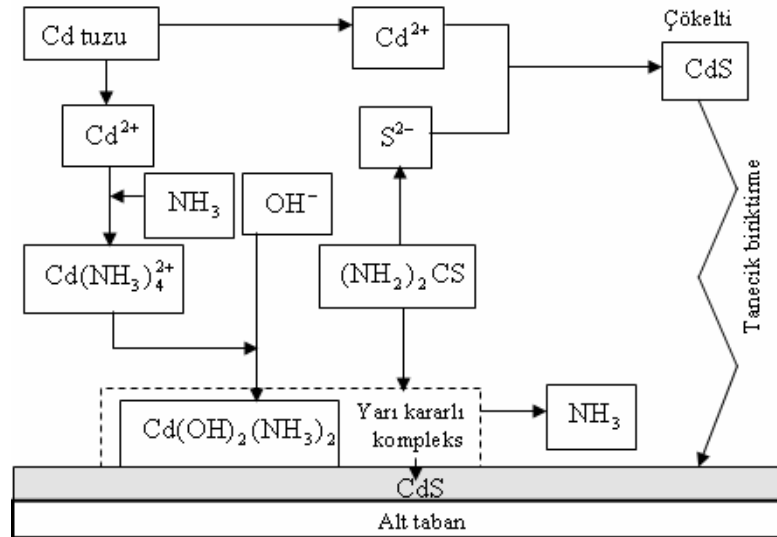
IIIa'da üretilen PbS ince filminin yüzeyi kompakt görülmektedir. Ayrıca bu filmin yüzeyinde pinholelere hiç rastlanmamıştır. Set I'den elde edilen filmin kristalit büyüklükleri set II'den elde edilen filmin kristalit büyüklükleri ile yaklaşık aynı boyuttadır. Fakat set I'den elde edilen filmde şiddetlerin oldukça düşük çıkması, reaksiyon hızının artırılmasıyla yapının amorfleştiğini göstermektedir. Set I'deki çözeltide  $Pb(OH)_2$  bulunması serbest  $Pb^{2+}$  konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır. Ortamın pH değerinin 10'dan büyük olması da tiyoüredeki bütün  $S^{2-}$  iyonlarının serbest kalmasına neden olmaktadır. Çözeltide, serbest  $Pb^{2+}$  ve  $S^{2-}$  iyon konsantrasyonlarının artmasının homojen çekirdekleşmeyi arttırdığı ve kristalleşmenin bundan dolayı düştüğü düşünülmektedir. Set IIIa'da ortamda  $Na_2SO_3$  mevcuttur. Ortamda  $Na_2SO_3$  bulunması serbest  $Pb^{2+}$  ve  $S^{2-}$  iyon konsantrasyonlarının düşmesine neden olacaktır. Çünkü çözeltiye  $Na_2SO_3$  eklendiğinde  $PbSO_3$  ve  $H_2SO_3$  oluşacaktır. Bu bileşikler  $Pb^{2+}$  ve  $S^{2-}$  iyonlarının çözeltiye yavaş salınmasına neden olacaktır. Çözeltideki serbest  $Pb^{2+}$  ve  $S^{2-}$  iyon sayılarındaki azalmanın heterojen çekirdekleşmeyi arttırdığı düşünülmektedir. Set IIIa'da elde edilen PbS ince filmindeki yüksek kristallenmenin, heterojen çekirdekleşmedeki bu artışa bağlı olduğu düşünülmektedir.

### BÖLÜM 3

## KİMYASAL BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE CdS ÜRETİLMESİ VE İNCELENMESİ

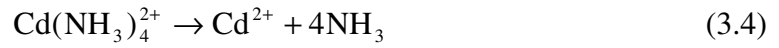
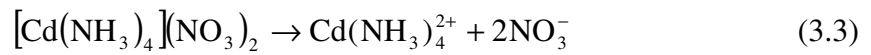
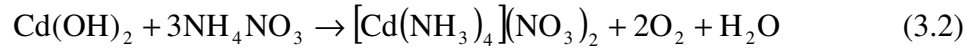
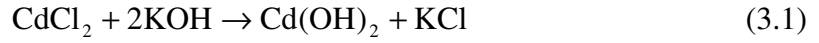
### 3.1 KBY ile CdS Üretilmesine Tarihsel Bakış

KBY yöntemi ile ilk defa CdS üretilmesi, Mokrushin ve Tkachev'in 1961'in başlarında, cam yüzeyine kadmiyum asetat ve tiyüire kullanarak film oluşturması ile başlamıştır (Breen et al, 1998). O günden, yakın zamanlara kadar CdS oluşumundan ve yüzeye tutunmasından homojen çekirdekleşmenin sorumlu olduğu düşünülmekteydi. Fakat Ortega-Borges ve Lincot 1993'te yayımladıkları makale ile bu kanıyı değiştirdiler ve CdS'in oluşum mekanizmasını detaylarıyla birlikte açıkladılar (Kostoglou et al., 2000). CdS'in homojen ve heterojen çekirdekleşme sonucu yüzeye tutunma süreci Kostoglou et al. (2000) tarafından Şekil 3.1'deki gibi verilmektedir.

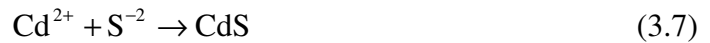


Şekil 3.1 CdS'in yüzeye çökme süreci (Kostoglou et al., 2000)

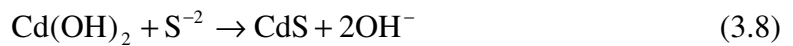
CdS'in KBY ile üretilmesindeki kimyasal süreçler Luna et al. (1998) tarafından Eşitlik 3.1 ile 3.7 arasındaki gibi verilmektedir.



Eşitlik 3.1 ile 3.6 arasında serbest  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{S}^{2-}$  iyonlarının oluşum süreci gösterilmiştir. Serbest iyonlar vasıtasıyla CdS oluşumu, Eşitlik 3.7'deki gibi  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{S}^{2-}$  iyonlarının bir araya gelmesiyle meydana gelmektedir.



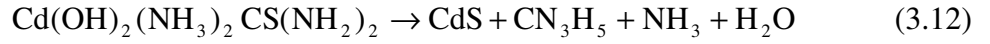
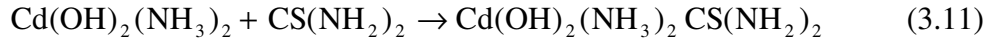
Ortamda serbest  $\text{S}^{2-}$  iyonları varken, Eşitlik 3.7'den farklı olarak,  $\text{S}^{2-}$  iyonları  $\text{Cd(OH)}_2$  ile birleşebilirler. Hidroksit mekanizması (hydroxide mechanism) olarak adlandırılan bu birleşme Hodes (2007) tarafından Eşitlik 3.8'deki gibi verilmektedir.



Ortamda serbest  $S^{2-}$  iyonları yokken de CdS çekirdekleşmesi oluşabilir. Kompleks ayrışma (complex-decomposition) diye adlandırılan bu reaksiyonda, önce yarı kararlı kompleks ve bu kompleksin ayrışması ile de CdS çekirdekleri meydana gelebilir. Amonyanın kompleks oluşumuna katılmadığı kimyasal reaksiyon, Linkot and Hodes (2006) tarafından Eşitlik 3.9 ve 3.10'daki gibi verilmektedir.



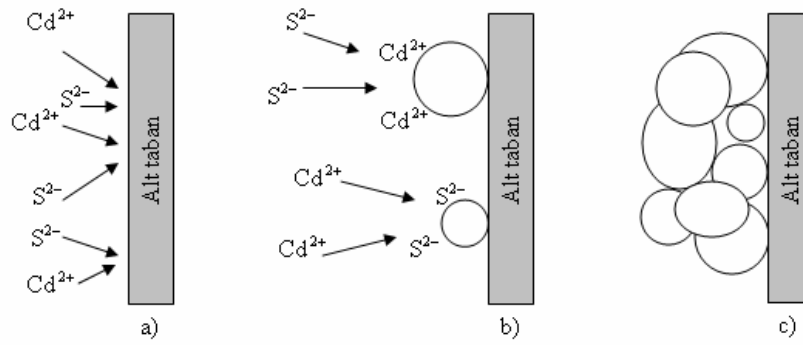
Eşitlik 3.9 ve 3.10'dakine benzer bir reaksiyon amonyanın reaksiyona girmesiyle gerçekleşebilir. Bu reaksiyon Linkot and Hodes (2006) tarafından Eşitlik 3.11 ve 3.12'deki gibi verilmektedir.



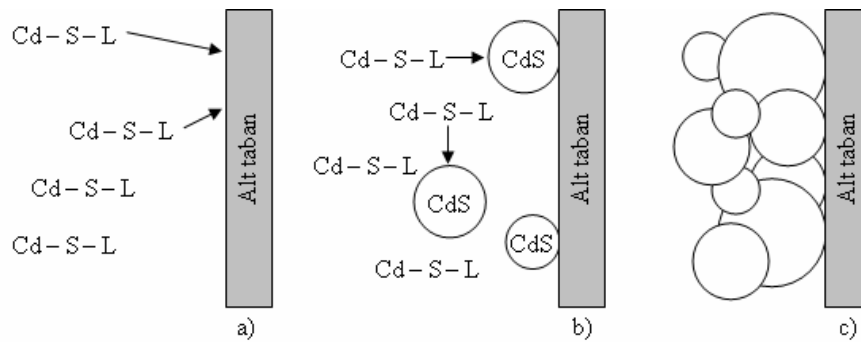
CdS üretilirken Eşitlik 3.7, 3.8, 3.10 ve 3.12 ile verilen reaksiyonlardan hangisinin olacağı çözeltinin pH'sine oldukça bağlıdır. Şekil 2.2'de verildiği gibi çözeltide serbest  $S^{2-}$  iyonları, ancak çözeltide  $pH \geq 8$  iken mümkündür. Ayrıca  $S^{2-}$  iyonları, çözeltinin pH'si artarken artmaktadır. Dolayısıyla Eşitlik 3.7 ve 3.8 ancak  $pH \geq 8$  iken oluşabilir. Ayrıca tiyoüenin çözünerek  $S^{2-}$  iyonuna dönüşmediği durumlarda da Eşitlik 3.11 ve 3.12 ile verilen reaksiyonlar oluşacaktır. Ortamdaki  $Cd(OH)_2$  ise  $pH \approx 8$  iken meydana gelir. Fakat  $pH \approx 11$  civarına yaklaştıkça ortamda fazla  $NH_3$  olacağından,  $Cd(OH)_2$  çözünür ve  $Cd(NH_3)_4^{2+}$  oluşur. Ortamın pH'si 10 civarında iken çözeltide az miktarda  $Cd(OH)_2$  ve bol miktarda  $Cd(NH_3)_4^{2+}$  bulunur.  $Cd(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + NH_3$  olduğundan, ortamda serbest  $Cd^{2+}$  iyonları bulunabilir (Pentia et al., 2000). Ortamın

pH'sı nispeten düştüğünde Cd-kompleks'i azalacağından ortamda bol miktarda  $Cd^{2+}$  iyonuna rastlanır fakat  $S^{2-}$  iyonu  $HS^-$  iyonuna dönüşeceği için  $S^{2-}$  iyonları azalacaktır. Tam tersi durum ise yüksek pH değerlerinde ortaya çıkar (Sanap and Pawar, 2009).

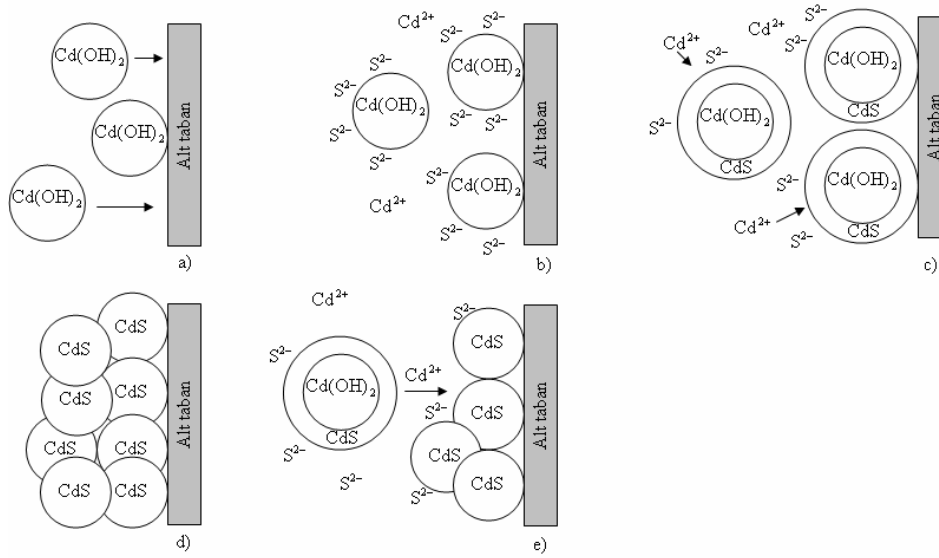
Kimyasal reaksiyonla bir kez çekirdek oluştuğunda, oluşan çekirdekler, iyonları adsorblarlar ve büyüyerek taneleri meydana getirirler (Hodes, 2007). İyonlar arası etkileşim, kompleks ayrışma ve hidroksit mekanizması ile çekirdeklerin ve tanelerin oluşumu Hodes (2003) tarafından Şekil 3.2, 3.3 ve 3.4'teki gibi verilmektedir.



Şekil 3.2 İyonlar arası etkileşim sonucu film oluşumunun şematik gösterimi, a)  $Cd^{2+}$  ve  $S^{2-}$  iyonlarının yüzeye difüzyonu, b)  $Cd^{2+}$  ve  $S^{2-}$  iyonlarının çekirdek oluşturması ve oluşan çekirdeklerin iyonları adsorplaması sonucu büyümesi, c) tanelerin birbirine yapışması ve kristal oluşumu (Hodes, 2003)



Şekil 3.3 Kompleks ( $Cd-S-L$ , burada L ligand veya  $S^{2-}$  iyonunun diğer parçasıdır) ayrışma ile  $CdS$  oluşumunun şematik gösterimi, a) Komplekslerin yüzeye difüzyonu, b) Yüzeye adsorplanmış komplekslerin ayrışması ve  $CdS$  çekirdeklerinin oluşumu, c) Tanelerin birbirine yapışması ve yüzeyde kristal oluşumu (Hodes, 2003)



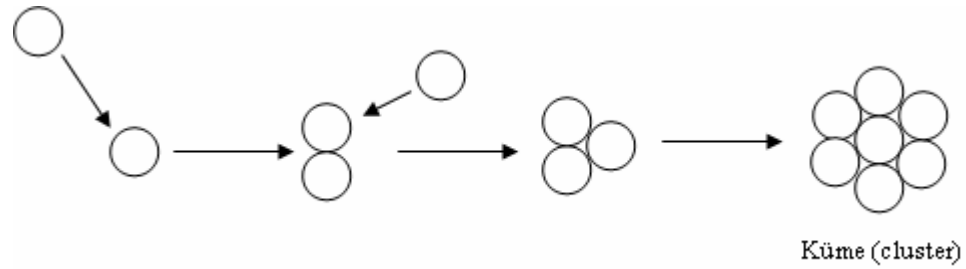
Şekil 3.4 Hidroksit mekanizmasının şematik gösterimi. a) Hidroksit koloit yapıların yüzeye difüzyonu ve yapışması, b)  $\text{S}^{2-}$  iyonlarının hidroksit koloit yapı ile reaksiyona girmesi ve bunun sonucunda sülfür ile hidroksitin yer değiştirmeye başlaması, c) Reaksiyon sonucu hem yüzeye tutunan hem de çözeltide bulunan hidroksit koloit yapıda öncü  $\text{CdS}$  çekirdeklerinin oluşması, d) Oluşan tanelerin yüzeye ve birbirlerine yapışması, e) Çözeltide oluşan  $\text{CdS}$  çekirdeklerinin yüzeye yapışması ve kristal büyümesi (Hodes, 2003)

Kimyasal reaksiyonlar sonucu birbirinden farklı noktalarda meydana gelen taneler birbirine yapışabilirler. Birbirine yapışma süreci, bir araya toplanma (aggregation) ve birleşme (coalescence) ile olabilir. Şekil 3.5 ile gösterilen bir araya toplanma sürecinde, birbirine yaklaşan taneler arasında van der Waals kuvvetleri meydana gelir ve birbirlerine yapışırlar. Şekil 3.6 tanelerin birleşme sürecini göstermektedir. Bu süreçte, eğer sıcaklık yeterince yüksek ise bir araya gelen tanelerin yüzeylerindeki atomlar, difüzyon yolu ile birbirine girer ve daha büyük taneler oluşur (Hodes, 2003).

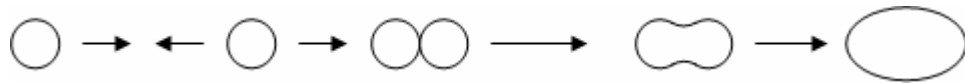
Çekirdekleşme ve tane oluşumu hem çözeltide hem de alt taban yüzeyinde meydana gelebilir. Çekirdekleşme ve tane oluşumunun, çözelti içinde oluşmasına homojen reaksiyon denir. Homojen reaksiyon sonucu oluşan tanelerin bir araya gelmesi ile kümeler (cluster) oluşur. Oluşan kümelerin birbirine yapışması küme-küme birikmesi (cluster by cluster) diye adlandırılır. Çekirdekleşme ve tane oluşumunun alt

taban yüzeyinde meydana gelmesine heterojen reaksiyon veya iyon-iyon etkileşimi (ion by ion) denir (Liu et al., 2008).

Alt taban yüzeyinde CdS ince filmi büyümesi üç farklı biçimde meydana gelir. Birincisi Şekil 3.6 ile gösterilen birleşmedir. Bu oluşum reaksiyon hızının düşük olduğu durumlarda ortaya çıkar ve yeterince bilinmemektedir. İkincisi heterojen yüzey reaksiyonudur ve ion by ion olarak adlandırılır. Bu tip oluşumda meydana gelen film kompakt, kaliteli ve yüzeye oldukça sıkı bağlıdır. Üçüncü tipte, homojen çekirdeklenme sonucu oluşan yapıların yüzeye yapışması ile film meydana gelir. Bu tip birleşme ile oluşan film zayıf bağlı, tozumsu ve delikli yapıya sahiptir (Linkot and Hodes, 2006). KBY ile yüzeyde film oluşum tipleri Zoski (2007) tarafından Şekil 3.7'deki gibi gösterilmektedir.



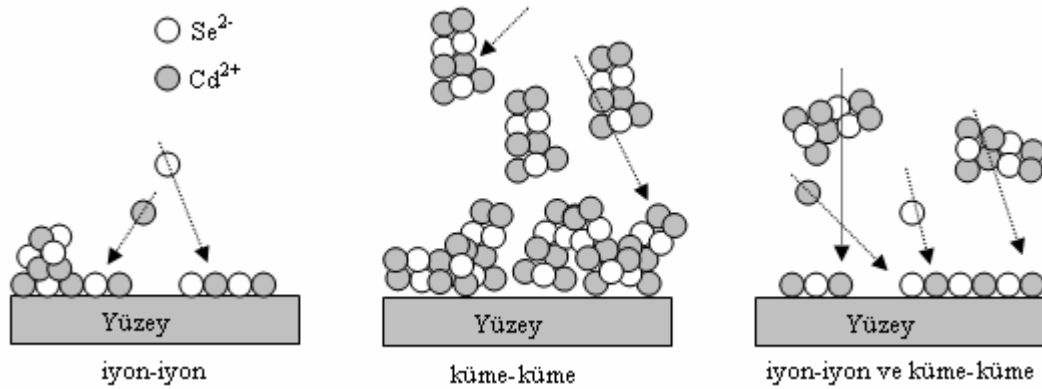
Şekil 3.5 Oluşan tanelerin bir araya toplanma süreci (aggregation) (Hodes, 2003)



Şekil 3.6 Tanelerin difüzyon yolu ile birleşmesi (coalescence) (Hodes, 2003)

Film oluşum mekanizmasının film morfolojisi ve yapısı üzerinde oldukça büyük etkisi vardır (Liu et al., 2008). Film küme-küme birikmesi ile oluşursa elde edilen filmin tane boyutları küçük olur. Tane boyutu küçüldükçe de yasak enerji aralığı artar. Eğer film iyon-iyon etkileşimi ile oluşursa tane boyutu büyük olur ve yasak enerji

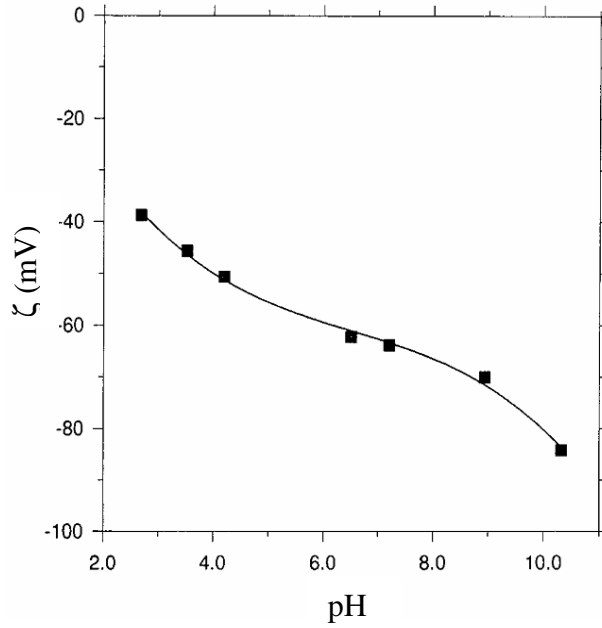
aralığı düşer. CdSe üzerine Hodes (2007) tarafından yapılan çalışmada, küme-küme birikmesi ile film oluştuğunda tane boyutu 8,5 nm ve iyon-iyon etkileşimi ile oluşan filmin tane boyutu ise 20 nm olarak belirlenmiştir. Burada belirlenen tane boyutu, XRD analizlerinden elde edilen kristalit büyüklüğüdür.



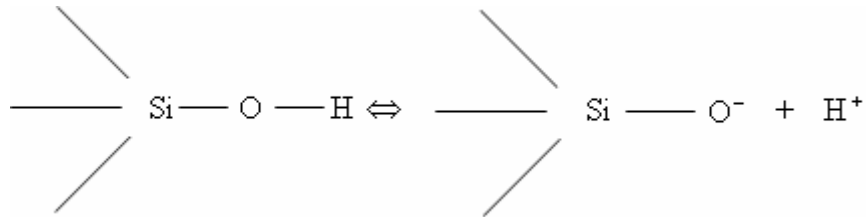
Şekil 3.7 KBY ile yüzeyde film oluşum mekanizması (Zoski, 2007)

Yüzeye tutunma sürecinde, kullanılan alt tabanın rolü büyüktür. Hidroksil gurubu ile temas eden cam yüzeyi aktif hale gelir. Bundan dolayı KBY ile film kaplamada cam taban oldukça elverişli bir materyaldir. Bunun yanı sıra camdan cama yüzey aktifliği farklılık gösterebilir. Yapılan çalışmalarda, Zn ve Pb içeren cam malzemenin yüzey aktifliğinin diğerlerinden fazla olduğu belirlenmiştir (Hodes, 2007). Zeta potansiyeli yüzey yüklülüğünün bir ölçüsüdür ve yüzey ile bulunduğu ortam arasındaki potansiyel farktır. Cam yüzeyinin pH'ye bağlı olarak değişen zeta potansiyeli Gu and Li (2000) tarafından Şekil 3.8'deki gibi verilmektedir. Şekil 3.8'den de görüldüğü gibi yüksek pH, yüzeyin negatif yüklenmesine neden olmaktadır. Camın negatif yüklenmesi kendi yapısından kaynaklanmaktadır. Bu yapı ve yüklenme mekanizması Hodes (2003) tarafından Şekil 3.9'daki gibi verilmektedir. Yüzeyin negatif yüklenmesi arttıkça, pozitif iyonların veya pozitif yüklü moleküllerin yüzeye tutunma olasılığı da artacaktır. Yüzeye tutunan pozitif yüklü iyon veya moleküllerin

artması, oluşumda heterojen çekirdekleşmeyi arttıracaktır. Ayrıca delikli yapının azalmasına da neden olacaktır.



Şekil 3.8 Cam yüzeyinin, ortamın pH'sine bağlı olarak değişen zeta potansiyeli



Şekil 3.9 Cam yüzeyinin bazik ortamda negatif yüklenmesi

Reaksiyon başladığında, yüzeyde CdS kristalleri oluşacak ve bundan sonra yüzeye tutunmada CdS tabakasının zeta potansiyeli etkili olmaya başlayacaktır. CdS'in yüzey yüklenmesi ile ilgili Otterstedt and Brandreth, (1998) tarafından yapılan çalışmada, çözeltide  $\text{pH} \approx 10$  iken CdS yüzeyinin -20 mV zeta potansiyeli ve çözeltide

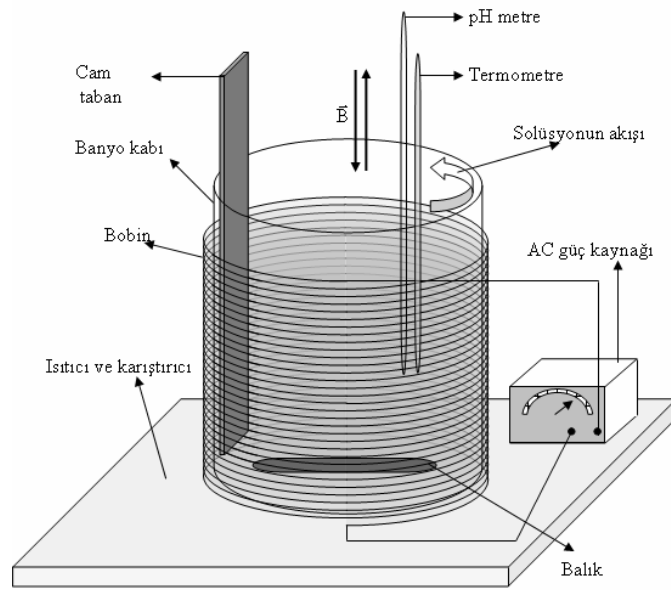
pH  $\approx$  8'in altına düştüğünde ise CdS yüzeyinin pozitif zeta potansiyeli gösterdiği belirlenmiştir. Bu çalışmada ayrıca, çözeltilerde  $\text{Cd}^{2+}$  iyonları bulunması durumunda CdS yüzeyinin pH=3 ve 10 aralığında daima pozitif zeta potansiyeli gösterdiği belirlenmiştir. Bu durumda cam yüzeyinde ilk CdS ince film tabakası oluştuktan sonra yüzeyde iyon-iyon birleşmesi mekanizması durmalıdır. Fakat KBY ile CdS üretilirken Liu et al. (2008) tarafından yapılan çalışmada, yüzeyin pozitif özelliğinden dolayı, ortamda bulunan  $\text{OH}^-$  iyonlarını yakalayacağı ve yüzeyin negatif yüklenmesine neden olacağı öngörülmüştür.

KYB ile üretilen CdS ince filminin kalitesini arttırmak için, yapılan çalışmalarla yöntem geliştirilmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda (Luna et al., 1998; Luna et al., 1999), banyo kabının dışına, karşılıklı silindirik biçiminde iletkenler konulmuş ve iletkenlere darbeler (puls) halinde doğru akım (DC) akım verilmiştir. Bu akım manyetik ve elektrik alanına neden olmuştur. Başka bir çalışmada (Salazar et al., 2006) ise CdS kaplanacak alt taban titreştirilmiştir. Bu çalışmaların hepsinin amacı CdS'in KBY ile daha kaliteli üretilmesini sağlamaktır. Ayrıca bu çalışmaların hepsinde 0,02M  $\text{CdCl}_2$  (kadmiyum klorür), 0,5M KOH (potasyum hidroksit), 1,5M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (amonyum nitrat) ve 0,2M  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  (tiyüüre) kullanılmış ve banyo sıcaklığı 80 °C civarında tutulmuştur.

### 3.2 KBY ve KBY ile CdS Üretimine Getirilen Yenilik

Tarafımızdan KBY düzeneği modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş bu KBY düzeneğine literatürde rastlanılmamıştır. Yenilikte, banyo kabının etrafı bobinle sarılmıştır. Bobin bir alternatif akım (AC) güç kaynağına bağlanmıştır. AC güç kaynağı kare dalga vermektedir. Ayrıca güç kaynağının verdiği akım ve dalganın frekansı, istenilen değerlere ayarlanabilmektedir. Bu düzeneğin kurulma amacı, oluşan değişken manyetik alan sayesinde, alt taban yüzeyindeki heterojen çekirdekleşmeyi arttırmaktır. Modifiye KBY düzeneği Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Bobinden AC akım geçmesi, banyo kabının tabanından yüzeyine sürekli yön değiştiren bir manyetik

alan oluşmasına neden olmaktadır. Çözeltinin dönüş yönü dikkate alındığında, değişken manyetik kuvvet farklı yüklerdeki iyonları veya molekülleri cam yüzeyine sıra ile itmektir. Cam yüzeyinde heterojen veya çözeltide homojen mekanizma ile nötür molekül oluştuğunda ise bunların üzerinde manyetik alanın etkisi ortadan kalkmaktadır. Yapılan çalışmada, modifiye edilmiş KBY düzeneği ile de CdS ince filmleri üretilmiştir.



Şekil 3.10 Modifiye KBY deney düzeneği

### 3.3 KBY ile CdS Üretilmesi

Önceki çalışmalar ışığında, CdS ince filmleri üretilirken bütün deneylerde 0,02 M CdCl<sub>2</sub>, 0,5 M KOH, 1,5 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ve 0,2 M CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> sulu çözeltiler kullanılmıştır. Bütün deneylerde kimyasal banyo sıcaklığı 80 ± 2 °C tutulmuş ve deneyler 10–50 dakika arasında bitirilmiştir. Film üretilirken, önce CdCl<sub>2</sub> sulu çözeltisine KOH sulu çözeltisi eklenmiştir. KOH sulu çözelti eklenmesiyle birlikte çözelti beyaz süt rengini almıştır. Çözeltiye süt rengini verenin, ortamdaki

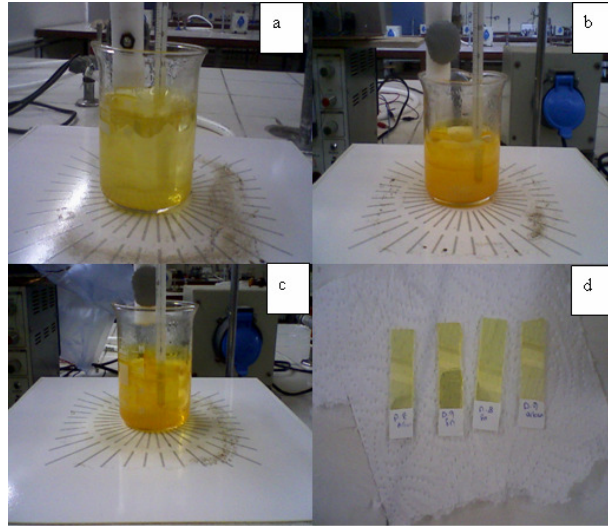
$\text{Cd}(\text{OH})_2$ 'nin olduğu düşünülmektedir. Süt rengindeki çözeltiliye  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sulu çözeltisi eklenmiştir.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  sulu çözelti eklenmesiyle birlikte çözelti yeniden berrak hale gelmiştir. Çözeltiyi berrak hale getirenin, ortamdaki  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  bileşiğinin  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$  kompleksine dönüşmesinin olduğu düşünülmektedir. Son olarak çözeltiliye  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  sulu çözeltisi eklenmiş ve hemen ardında amonyak ( $\text{NH}_3$ ) ile pH değeri ayarlandıktan sonra çözelti ısıtılmaya başlamıştır. Kullanılacak cam tabanlar, önce hidroklorik asitle ve ardından aseton ile yıkanmıştır. Yıkanan cam tabanlar deiyonize su ile durulanmış ve oda şartlarında kurutulmuştur. Cam tabanlar kuruduğu anda hemen çözeltiliye daldırılmıştır.  $80^\circ\text{C}$ 'ye ulaşan çözelti önce yeşilimsi bulanık bir renk almış ve deney süresi yirmi dakikayı geçtikten sonra sarımtırak parlak bir görünüm kazanmıştır. CdS ince filmi üretimi, dört ana guruba ayrılmıştır.

İlk grupta, farklı sürelerde ve aynı cam taban üzerine birden fazla CdS ince filmleri üretilmiştir. Farklı sürelerde CdS üretilirken, deneyler 10, 20, 30 ve 50 dakikada sonlandırılmıştır. On dakikada bitirilen deneyde, çözelti bulanık yeşilimsi bir hal almıştır. 20 dakikada bitirilen deneyde çözelti bulanık sarımtırak bir renk almıştır. Deney süresi 30 dakika olduğunda ise çözelti berrak sarımsı bir görünüm kazanmıştır. Deney süresi 30 dakikayı geçtikten sonra görünümde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Deney süresi 10 dakika olduğunda numune cam üzerinde oluşmuş ancak görünüm olarak tozumsu bir yapısı olmuştur. Deney süresi 20 dakikayı geçtikten sonra, cama yapışan bütün filmler parlak ve şeffaf bir görüntüye sahip olmuşlardır. Oluşum sürecine ve numunelere ait fotoğraflar Şekil 3.11'de gösterilmektedir. Bu gruptaki tüm deneylerde, reaksiyonun başlangıç pH'si (bütün kimyasallar eklendikten hemen sonra amonyak ile ayarlanan pH)  $9.90 \pm 0.10$  değerine ayarlanmıştır. Bu grupta ayrıca aynı cam taban üzerine iki ve üç defa CdS ince filmi üretilmiştir. Aynı cam taban üzerine ikinci ve üçüncü kez CdS üretilirken deneyler 30 dk'de sonlandırılmış ve reaksiyonun başlangıç pH'leri  $9.90 \pm 0.10$  olarak ayarlanmıştır.

İkinci grupta, farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde deneyler yapılmıştır. Reaksiyonun başlangıç pH'leri sıra ile 10.50, 10.18, 9.92, 9.33 ve 9.07 değerlerine ayarlanmış ve deneyler 40 dk'de sonlandırılmıştır.

Üçüncü grupta CdS üretilirken modifiye KBY düzeneği kullanılmıştır. Çözelti kabının etrafına sarılan bobinin, iç çapı 6 cm, boyu 10 cm ve sarım sayısı 2300 dür. Bütün deneylerde bobine kare dalga verilmiştir. Modifiye KBY’de ilk olarak bobine frekansı 25 Hz ve tepe değerleri 0, 25, 50, 75 mA olan dört farklı akım verilerek CdS ince filmleri üretilmiştir. Unilab ltd. 612003 dijital teslametre ile yapılan ölçümlerde, devreye 25, 50 ve 75 mA değerinde akım verildiğinde bobinin içinde sarım eksenine paralel, sırası ile 0,00060, 0,00114 ve 0,00174 tesla büyüklüğünde manyetik alan oluşmaktadır. İkinci aşamada ise bobine 50 mA akım verilerek frekans değeri 10 Hz ve 50 Hz’de CdS ince filmleri üretilmiştir. Bu gruptaki tüm deneylerde reaksiyonun başlangıç pH’leri  $9.90 \pm 0.10$  olarak ayarlanmış ve deneyler 40 dk’de bitirilmiştir.

Dördüncü grupta, modifiye KBY düzeneği kullanılmış ve tüm deneylerde bobine 20 Hz frekansında 50 mA değerinde akım verilmiştir. Bu gruptaki deneylerde, reaksiyonun başlangıç pH’leri 9.65, 9.45, 9.25, 9.05, 8.93, 8.45 değerlerine ayarlanmış ve deneyler 40 dk’de bitirilmiştir.



Şekil 3.11 Deneyler devam ederken a) 10 dk sonra, b) 20 dk sonra, c) 30dk sonra d) ve elde edilen numunelerden çekilen fotoğraflar

### 3.4 Elde Edilen CdS İnce Filmlerinin Optik Özellikleri

Numune üzerine düşen ışığın bir kısmı yansır, bir kısmı soğrulur ve bir kısmı da numuneyi geçer. Eğer numune üzerine gelen ışığın enerjisi numunenin yasak enerji aralığına denk veya fazla ise numune tarafından soğrulur. Absorbans, numune üzerine gelen ışığın şiddetinin numuneyi geçen ışığın şiddetine oranının logaritması olarak tanımlanır (Wright, 2004; Hodes, 2003) ve Eşitlik 3.13'teki gibi verilir.

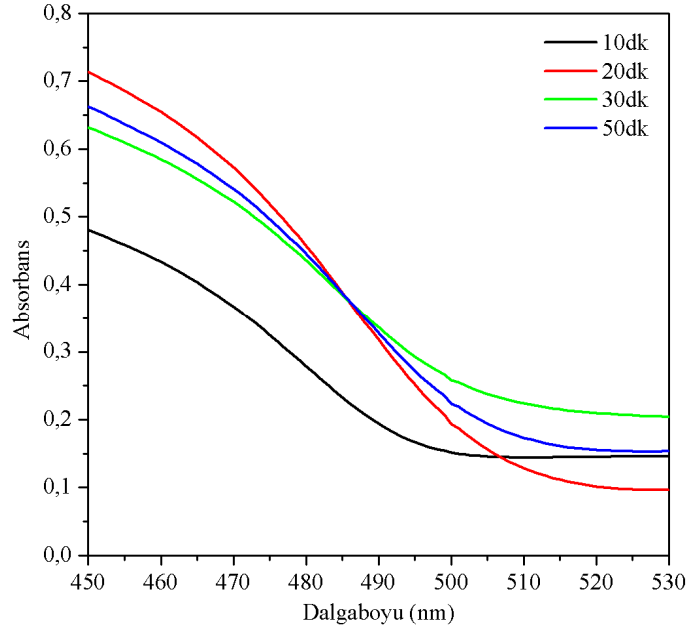
$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (3.13)$$

Burada,  $I_0$  numuneye gelen ışığın şiddeti ve  $I$  numuneyi geçen ışığın şiddetidir. Bir maddenin absorbans değerlerinden o maddenin geçirgenliği, absorpsiyon katsayısı, yansıtma katsayısı, kırılma indisi ve dielektrik sabiti gibi bazı optik özellikleri elde edilebilir (Altıokka, 2003).

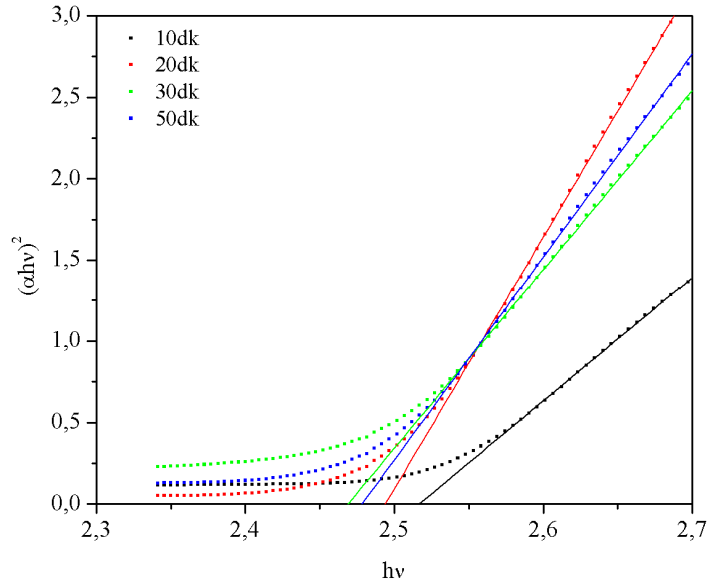
Bir yarı iletkenin yasak enerji aralığı elde edilirken,  $(\alpha h\nu)^n$ 'nin  $h\nu$ 'ye karşı grafiği çizilir. Burada,  $\nu$  numuneye gelen ışığın frekansı ve  $n$  bir sabittir. Bu grafik bir doğru verir ve bu doğrunun  $h\nu$  eksenini kestiği nokta yarı iletkenin yasak enerji aralığıdır (Hodes, 2003). CdS direk bant geçişine sahiptir (Kawar and Pawar, 2009). Bundan dolayı  $n=2$  alınır ve  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin  $h\nu$ 'ye karşı grafiği çizilerek CdS'in yasak enerji aralığı belirlenir.

Elde edilen CdS ince filmlerin dalga boyuna karşı absorbans grafikleri JASCO V-530 UV-Vis spektrometresi ile çekilmiştir.

Şekil 3.12, farklı sürelerde elde edilen CdS ince filmlerinin dalga boyuna karşı absorbans grafiklerini vermektedir. 450 nm dalga boyu değerine karşı, en düşük absorbans 10 dk'de ve 450 nm dalga boyu değerine karşı en yüksek absorbans 20 dk'de üretilen filmlerde görülmektedir. Şekil 3.13 ise farklı sürelerde üretilen CdS ince filmlerinin,  $h\nu$ 'ye karşı  $(\alpha h\nu)^2$  değerlerinin grafiğini vermektedir. Bu grafikteki



Şekil 3.12 Farklı sürelerde elde edilen CdS ince filmlerinin, dalga boyuna karşı absorptans grafikleri



Şekil 3.13 Farklı sürelerde elde edilen CdS ince filmlerinin  $h\nu$ 'ye karşı  $(\alpha h\nu)^2$  grafikleri

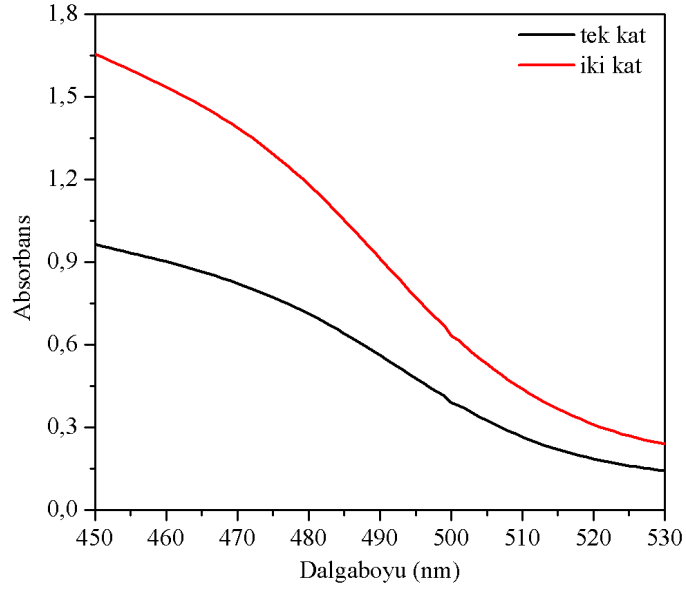
doğruların eğimlerinden elde edilen yasak enerji aralıkları Tablo 3.1'de verilmektedir. Tabloda,  $R^2$  belirlilik (determinasyon) katsayısı olup 0 ile 1 arasında yer alır.  $R^2$ ; y

değişkeninin  $x$ 'e bağımlılığının bir göstergesidir. Bu değer bire ne kadar yakınsa noktalar dizininin oluşturduğu doğrusallık o kadar yüksektir denilebilir. Bir ölçümde  $R^2$  0,98'den büyükse doğrusallık oldukça yüksek kabul edilir (Bonate, 2011). Üretim süresi 20 dk'yi geçtikten sonra üretilen bütün filmlerin, yaklaşık 2,48 eV yasak enerji aralığına sahip oldukları Tablo 3.1'de görülmektedir. Sadece 10 dk'de üretilen filmin yasak enerji aralığı 2,52 eV olarak belirlenmiştir.

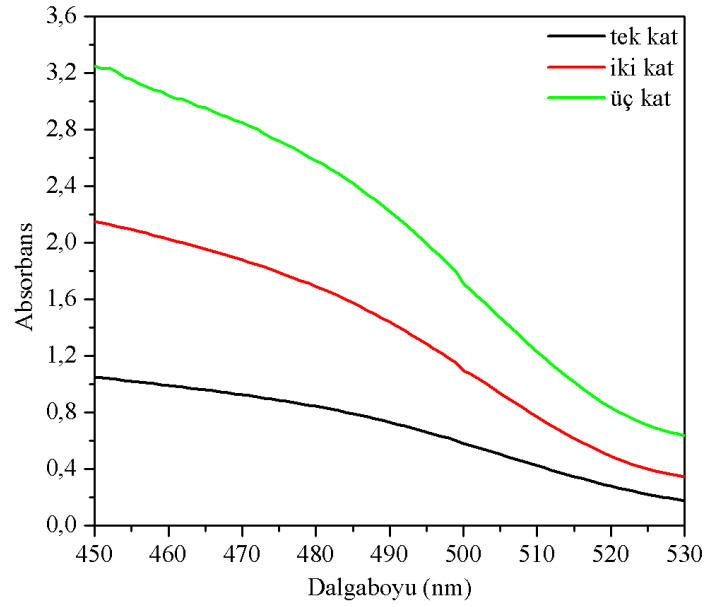
Tablo 3.1 Farklı sürelerde elde edilen CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıkları

Süre	$y=a+bx$	$R^2$	$E_g$ (eV)
10dk	a= -19,109 b= 7,593	0,999	2,52
20dk	a= -38,621 b= 15,486	0,999	2,49
30dk	a= -27,135 b= 10,991	0,999	2,47
50dk	a= -30,919 b= 12,476	0,999	2,48

Aynı cam taban üzerine iki defa üretilen CdS ince filminin dalga boyuna karşı absorptans grafikleri Şekil 3.14'te ve aynı taban üzerine üç defa üretilen CdS ince filminin dalga boyuna karşı absorptans grafikleri Şekil 3.15'te verilmektedir. Şekil 3.14 ve 3.15'teki absorptans grafiklerinden, aynı taban üzerine iki ve üç defa film üretildiğinde, elde edilen filmlerin 450 nm dalga boyu değerine karşı absorptans değerlerinin arttığı görülmektedir. Buna karşın, aynı taban üzerine iki ve üç defa CdS ince filmi üretilince, absorptansın artışa geçtiği dalga boyu değerinin değişmediği görülmektedir.



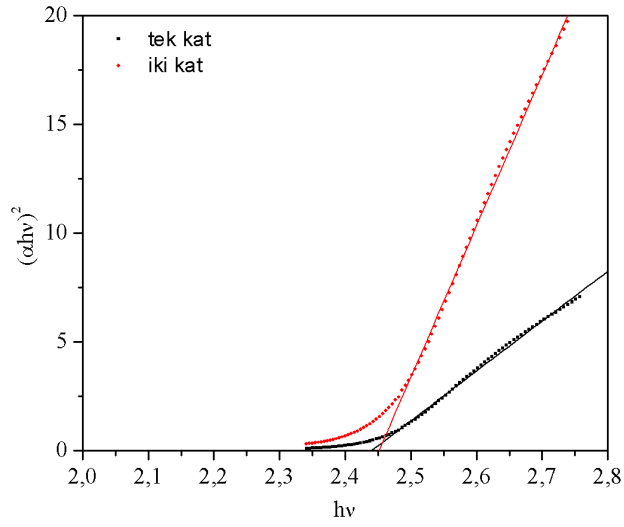
Şekil 3.14 Aynı taban üzerine bir ve iki defa üretilen CdS ince filminin dalga boyuna karşı absorbans grafikleri



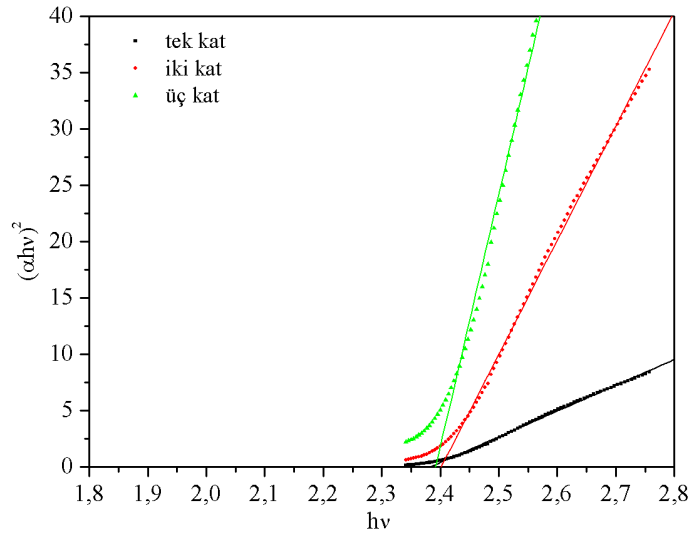
Şekil 3.15 Aynı taban üzerine bir, iki ve üç defa üretilen CdS ince filminin dalga boyuna karşı absorbans grafikleri

Şekil 3.16 ve 3.17 sırası ile aynı cam taban üzerine iki ve üç defa üretilen CdS ince filmlerinin,  $h\nu$ 'ye karşı  $(\alpha h\nu)^2$  değerlerinin grafiklerini göstermektedir. Şekil 3.16 ve

3.17'deki grafiklerden elde edilen doğruların, üretilen katman sayısına bağlı olarak  $h\nu$  eksenini kestikleri noktaların hemen hemen hiç değişmediği görülmektedir.



Şekil 3.16 Aynı taban üzerine bir ve iki defa üretilen CdS ince filminin  $h\nu$ 'ye karşı  $(\alpha h\nu)^2$  grafikleri



Şekil 3.17 Aynı taban üzerine bir, iki ve üç defa üretilen CdS ince filminin  $h\nu$ 'ye karşı  $(\alpha h\nu)^2$  grafikleri

Şekil 3.16 ve 3.17'deki grafiklerdeki doğruların eğimlerinden CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıkları belirlenmiş ve değerleri Tablo 3.2 ve 3.3'de verilmiştir. Tablo 3.2 ve 3.3'teki verilerden, katman sayısının artmasıyla birlikte elde edilen CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıklarının neredeyse hiç değişmedikleri görülmektedir.

Tablo 3.2 Aynı taban üzerine iki defa üretilen CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıkları

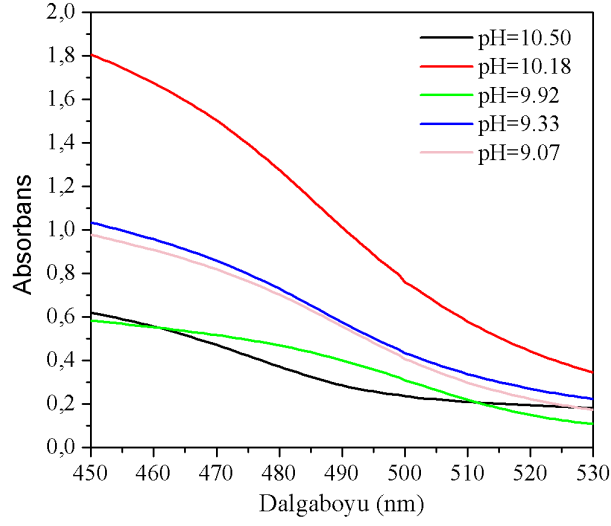
Katman	$y=a+bx$	$R^2$	$E_g$ (eV)
Tek kat	a= -55,942 b= 22,931	0,997	2,44
İki kat	a= -170,360 b= 69,505	0,998	2,45

Tablo 3.3 Aynı taban üzerine üç defa üretilen CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıkları

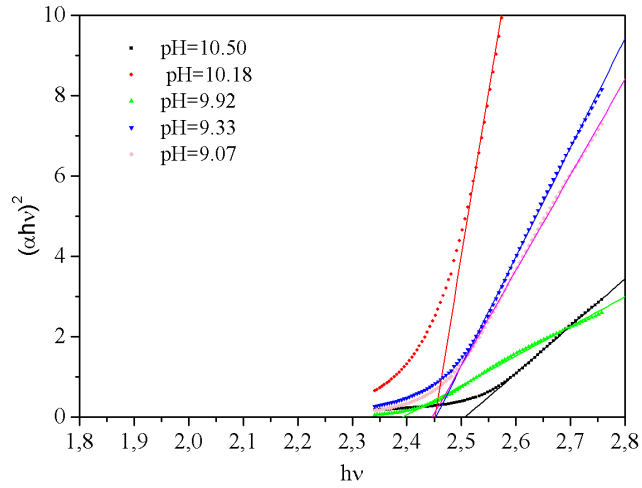
Katman	$y=a +bx$	$R^2$	$E_g$ (eV)
Tek kat	a= -54,451 b= 22,858	0,997	2,38
İki kat	a= -243,426 b= 101,377	0,998	2,40
Üç kat	a= -535,442 b= 223,860	0,997	2,39

Farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen filmlerin, dalga boyuna karşı absorban grafikleri Şekil 3.18'de verilmektedir. Şekil 3.18, CdS ince filmi üretilirken seçilen pH değerlerinin, elde edilen filmlerin absorban değerlerini ve absorbanın yükselişe geçtiği dalga boyu değerlerini etkilediğini göstermektedir. Reaksiyonun başlangıç pH'si 10.18 iken elde edilen CdS ince filminin, 450 nm dalga boyuna karşı absorbanı diğer filmlerin absorbanlarından daha yüksek çıkmıştır. Farklı reaksiyon

başlangıç pH değerlerinde üretilen filmlerin  $h\nu$ 'ye karşı  $(\alpha h\nu)^2$  değerlerinin grafiği Şekil 3.19'da verilmektedir.



Şekil 3.18 Farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin dalga boyuna karşı absorptans grafikleri



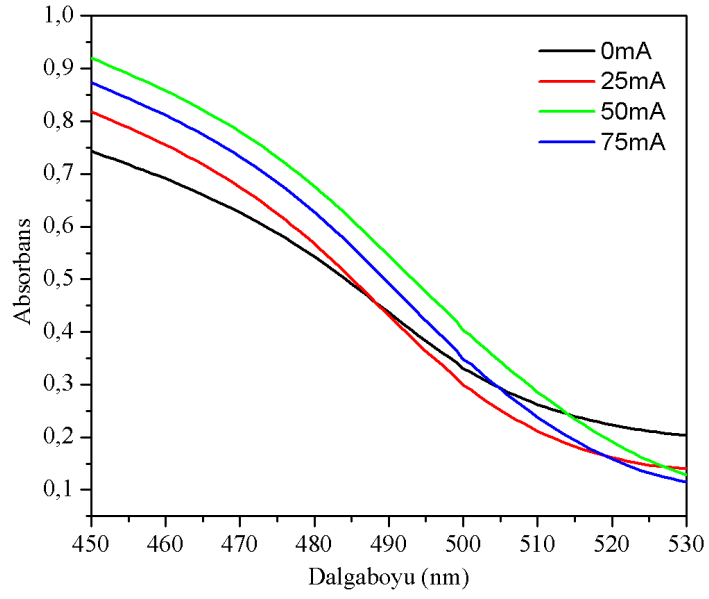
Şekil 3.19 Farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin  $h\nu$ 'ye karşı  $(\alpha h\nu)^2$  grafikleri

Şekil 3.19'daki doğruların eğimlerinden elde edilen yasak enerji aralıkları Tablo 3.4'te verilmektedir. En düşük yasak enerji aralığına, reaksiyonun başlangıç pH değeri 9.92 iken üretilen CdS ince filminde rastlanmıştır.

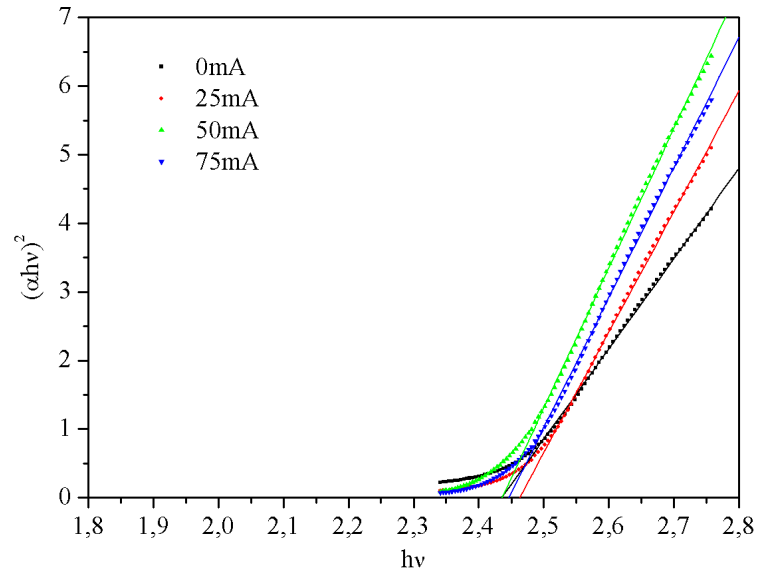
Tablo 3.4 Farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıkları

pH	y=a+bx	R <sup>2</sup>	E <sub>g</sub> (eV)
10.50	a= -29,423 b= 11,739	0,999	2,51
10.18	a= -202,023 b= 82,416	0,999	2,45
9.92	a= -17,600 b= 7,356	0,995	2,39
9.33	a= -66,612 b= 27,156	0,999	2,45
9.07	a= -58,190 b= 23,788	0,999	2,45

Modifiye KBY ile 25 Hz ve farklı akım değerlerinde üretilen CdS ince filmlerin, dalga boyuna karşı absorbans grafikleri Şekil 3.20'de verilmektedir. Devreye verilen akım arttıkça elde edilen filmlerin 450 nm dalga boyuna karşı absorbans değerleri artmış fakat akım 50 mA değerini geçtikten sonra 450 nm dalga boyuna karşı absorbans değeri tekrar düşmüştür. Şekil 3.21 bu filmlere ait  $h\nu$ 'ye karşı  $(\alpha h\nu)^2$  grafiklerini vermektedir.



Şekil 3.20 Modifiye KBY ile 25Hz frekans ve farklı akım değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin dalga boyuna karşı absorptans grafikleri



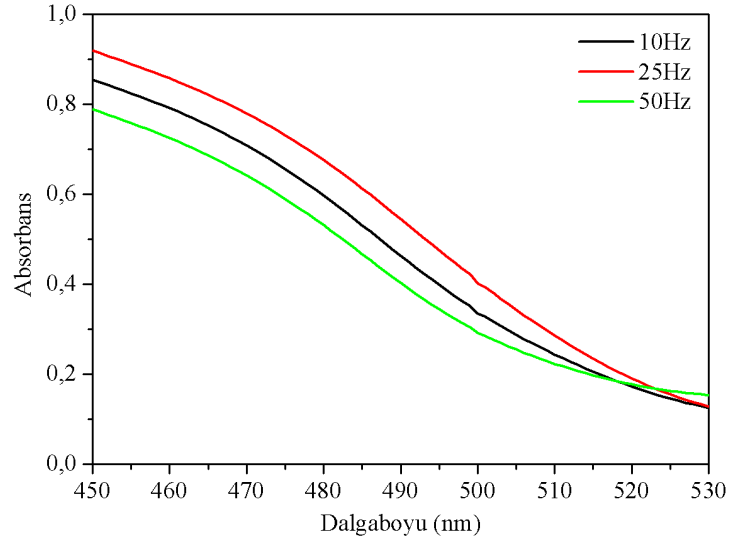
Şekil 3.21 Modifiye KBY ile 25Hz frekans ve farklı akım değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin  $h\nu$ 'ye karşı  $(\alpha h\nu)^2$  grafikleri

Şekil 3,21’de verilen grafiklerdeki doğruların eğimlerinden elde edilen yasak enerji aralıkları Tablo 3.5’te verilmektedir. Tablo 3,5’teki yasak enerji aralıkları, modifiye KBY ile üretilen filmlerin yasak enerji aralıklarının, yaklaşık olarak 2.45 eV civarında olduklarını göstermektedir.

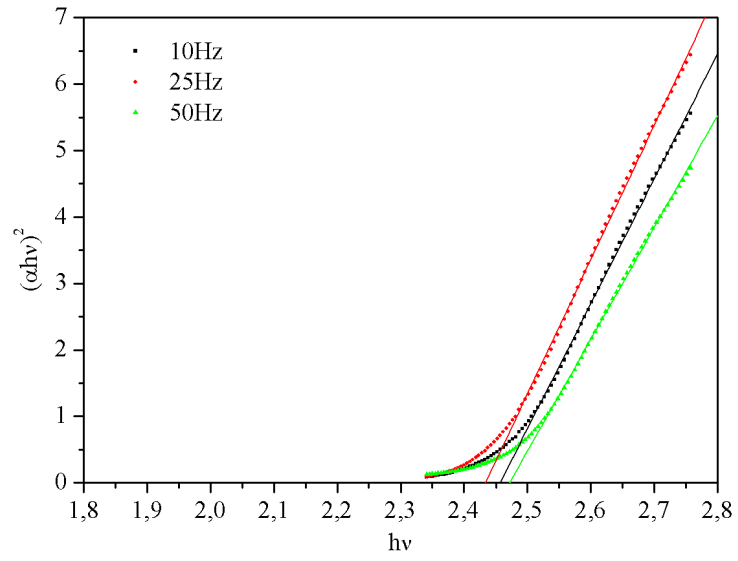
Tablo 3.5 Modifiye KBY’de 25 Hz frekans ve farklı akım değerleri altında üretilen CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıkları

Akım	$y=a+bx$	$R^2$	$E_g$ (eV)
0 mA	a= -32,035 b= 13,157	0,999	2,44
25mA	a= -43,252 b= 17,565	0,999	2,46
50mA	a= -49,644 b= 20,382	0,998	2,44
75mA	a= -46,387 b= 18,963	0,998	2,45

Şekil 3.22’de modifiye KBY ile 50 mA akım değeri altında 10 Hz, 25 Hz ve 50 Hz frekanslarda üretilen CdS ince filmlerin dalga boyuna karşı absorbans grafikleri verilmektedir. 450 nm dalga boyuna karşı en yüksek absorbansa, devreye verilen akımın frekansı 25 Hz ve en düşük absorbansa devreye verilen akımın frekansı 50 Hz iken üretilen filmlerde rastlanmıştır. Şekil 3.23’te bu filmlerin  $h\nu$ ’ye karşı  $(\alpha h\nu)^2$  değerlerinin grafikleri verilmektedir.  $h\nu$  eksenini en düşük değerde kesen doğrunun, devreye verilen akımın frekansı 25 Hz iken üretilen filmin grafiğinde olduğu görülmektedir.



Şekil 3.22 Modifiye KBY ile 50 mA değerinde ve akımın frekansı 10 Hz, 25 Hz ve 50 Hz iken üretilen CdS ince filmlerinin dalga boyuna karşı absorban grafikleri



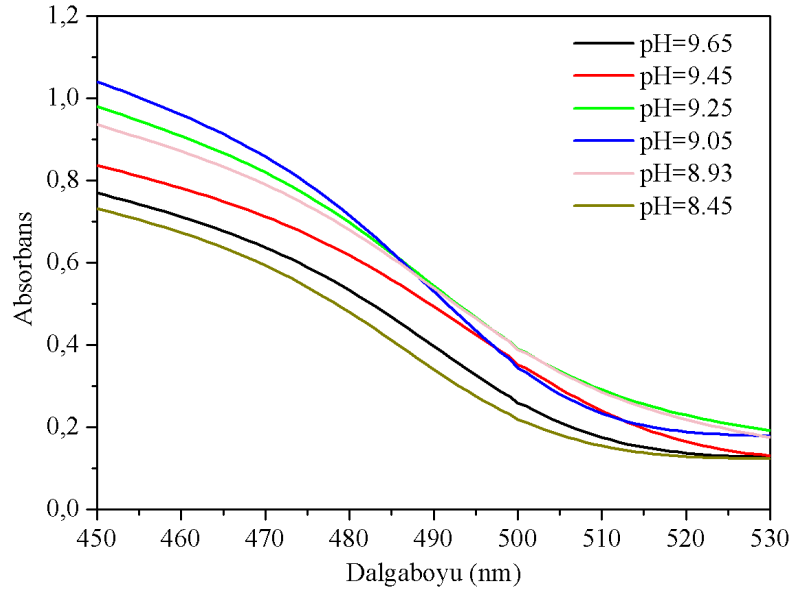
Şekil 3.23 Modifiye KBY ile 50 mA değerinde ve akımın frekansı 10 Hz, 25 Hz ve 50 Hz iken üretilen CdS ince filmlerinin  $h\nu$ 'ye karşı  $(\alpha h\nu)^2$  grafikleri

Şekil 3.23'teki doğruların eğimlerinden elde edilen yasak enerji aralıkları Tablo 3.6'da verilmektedir. En düşük yasak enerji aralığına, devreye verilen akımın frekans değeri 25 Hz olduğunda üretilen filmde görülmüştür.

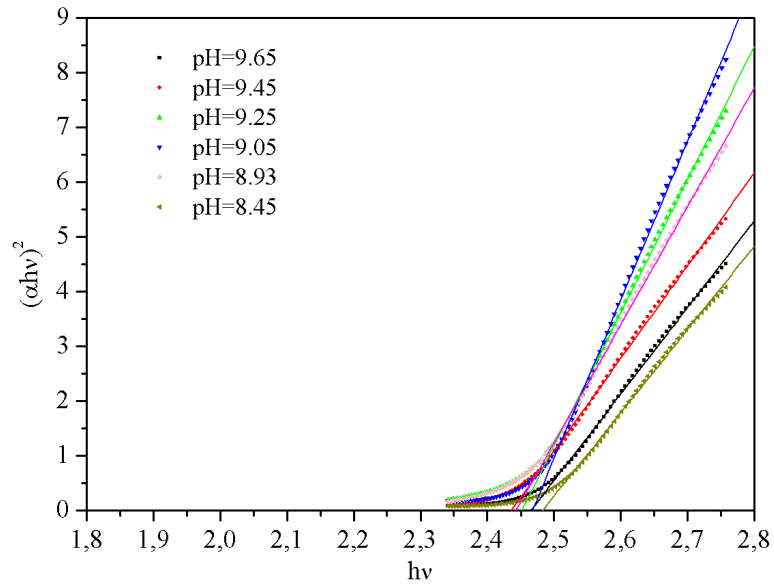
Tablo 3.6 Modifiye KBY'de farklı frekanslarda ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıkları

Frekans	y=a+bx	R <sup>2</sup>	Eg (eV)
10Hz	a= -46,205 b= 18,808	0,998	2,46
25Hz	a= -49,199 b= 20,216	0,998	2,43
50Hz	a= -41,601 b= 16,832	0,999	2,47

Dördüncü grupta film üretilirken modifiye KBY düzeneğinde bobine 20 Hz frekans ve 50 mA değerinde akım verilmiştir. Bu grupta CdS ince filmleri farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin dalga boyuna karşı absorbans grafikleri Şekil 3.24'te verilmektedir. Reaksiyon başlangıç pH değeri 9.65'ten 9.05'e düşerken elde edilen filmlerin, 450 nm dalga boyuna karşı absorbans değerleri artış göstermiştir. Fakat reaksiyon başlangıç pH değeri 9.05'in altına düştüğünde, üretilen filmlerin absorbans değerleri düşmeye başlamıştır. 450 nm dalga boyu değerine karşı en yüksek absorbans değeri pH 9.05 değerindeyken üretilen filmde görülmüştür. 450 nm dalga boyu değerine karşı en düşük absorbans değeri ise pH değeri 8.45 değerindeyken üretilen filmde görülmüştür. Bu grupta üretilen CdS ince filmlerinin  $h\nu$ 'ye karşı  $(\alpha h\nu)^2$  grafikleri Şekil 3.25 ile verilmektedir. Şekil 3.25 incelendiğinde, grafiklerdeki doğrularından  $h\nu$  eksenini en yüksek değerde kesen doğrunun, pH değeri 8.45 iken üretilen filmin grafiğine ait olduğu görülmektedir.



Şekil 3.24 Modifiye KBY ile 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin dalga boyuna karşı absorbans grafikleri



Şekil 3.25 Modifiye KBY ile 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin  $h\nu$ 'ye karşı  $(\alpha h\nu)^2$  grafiği

Şekil 3.25'teki doğruların eğimlerinden elde edilen yasak enerji aralıkları Tablo 3.7'de verilmiştir. Filmlerin yasak enerji aralıkları 2,48 eV ile 2,44 eV arasında değişmiştir. En yüksek yasak enerji aralığı, reaksiyon başlangıç pH'si 8.45 değerindeyken üretilen CdS ince filminde görülürken, en düşük yasak enerji aralığı reaksiyon başlangıç pH'si 8.93 ve 9.45 değerindeyken üretilen CdS ince filmlerinde görülmüştür.

Tablo 3.7 Modifiye KBY'de 25 Hz frekans ve 50 mA akım değeri altında, farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıkları

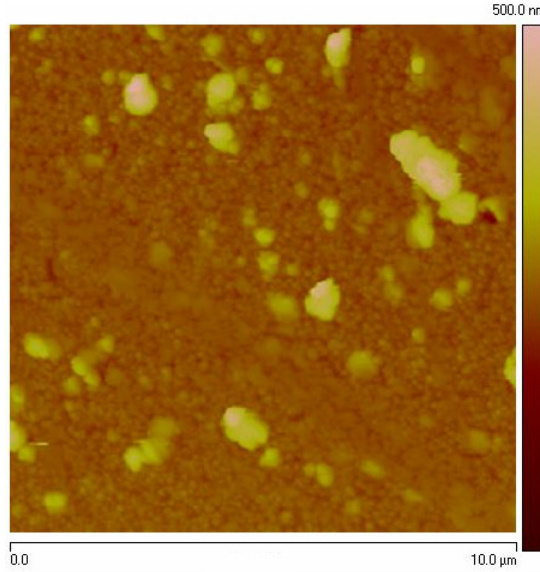
pH	y=a+bx	R <sup>2</sup>	Eg (eV)
9.65	a= -38,983 b= 15,818	0,998	2,47
9.45	a= -41,260 b= 16,941	0,998	2,44
9.25	a= -59,626 b= 24,325	0,998	2,45
9.05	a= -71,587 b= 29,016	0,998	2,47
8.93	a= -52,791 b= 21,613	0,998	2,44
8.45	a= -337,798 b= 15,227	0,998	2,48

### 3.5 Elde Edilen CdS İnce Filmlerinin Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Görüntüleri

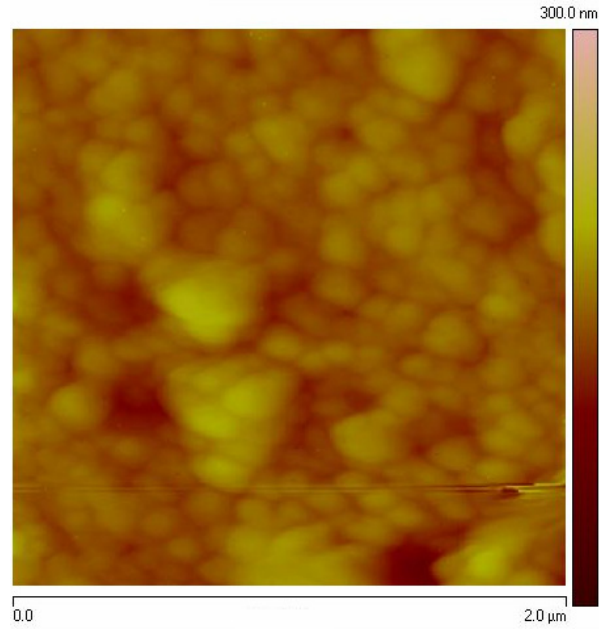
Elde edilen CdS ince filmlerinin AFM görüntüleri, Veeco Multimode 5 cihazı ile elde edilmiştir. Filmlerin yüzey görüntüleri cihazın tapping modunda alınmıştır.

İlk olarak, birinci gurup olarak adlandırılan farklı sürelerde ve aynı taban üzerine iki ve üç defa üretilen CdS ince filmlerinin AFM görüntüleri incelenmiştir.

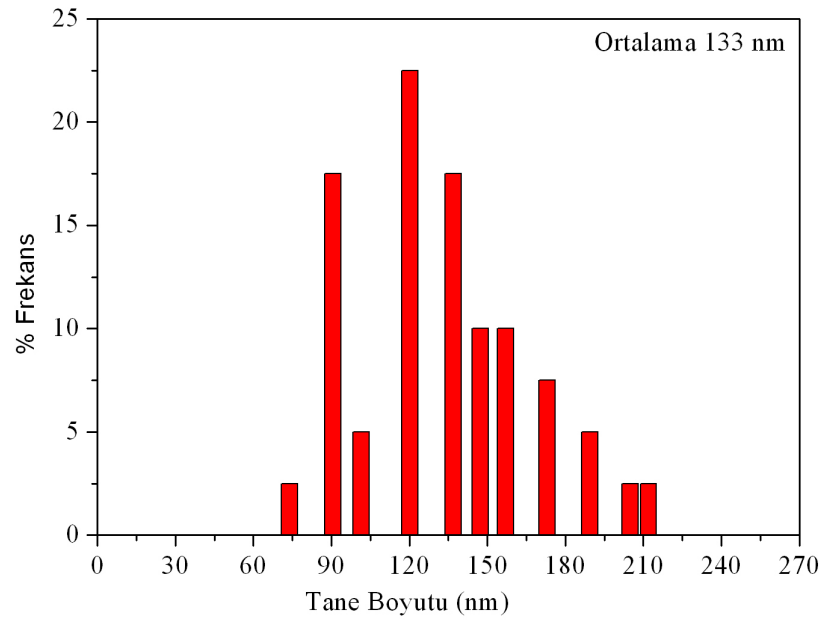
Şekil 3.26 ve 3.27’de sırası ile 10 dk’de üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm ve 2 µm x 2 µm ölçülerindeki AFM görüntüleri verilmektedir. Bu 10 dakikalık süre, KBY ile CdS ince film üretiminde nispeten kısa bir süredir. Çünkü aynı şartlar altında Salazar et al. (2006) tarafından yapılan çalışmada, film kalınlığının yaklaşık 30 dk’ye kadar hızlı arttığı ve bu süre içinde filmin büyük kısmının oluştuğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca, film oluşumunun 50 dk’den sonra durduğu belirlenmiştir. Şekil 3.26’da verilen AFM görüntüsünde, film yüzeyinde kümelerin ve pinhollerin olduğu görülmektedir. Yüzeyde bulunan kümelerin ve pinhollerin homojen çekirdekleşmeden kaynaklandığı düşünülmektedir. Deney süresinin kısa tutulması bu kanıyı desteklemektedir. Çünkü reaksiyonun başladığı anlarda, çözeltide serbest  $Cd^{2+}$  ve  $S^{2-}$  iyon sayıları yüksek olacağından homojen çekirdekleşme artacaktır. Şekil 3.27’deki AFM görüntüsünde tanelerin yüzeyi kapladıkları görülmektedir. Tanelerin, Şekil 3.27’deki AFM görüntüsünden elde edilen boyut dağılımı Şekil 3.28’de verilmektedir. Tanelerin boyutunun  $133 \pm 34$  nm olduğu ve büyüklüklerinin yaklaşık 75 nm ile 210 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Tane büyüklüklerindeki en büyük yığılma 120 nm’de görülmüştür.



Şekil 3.26 On dakikada üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm AFM görüntüsü

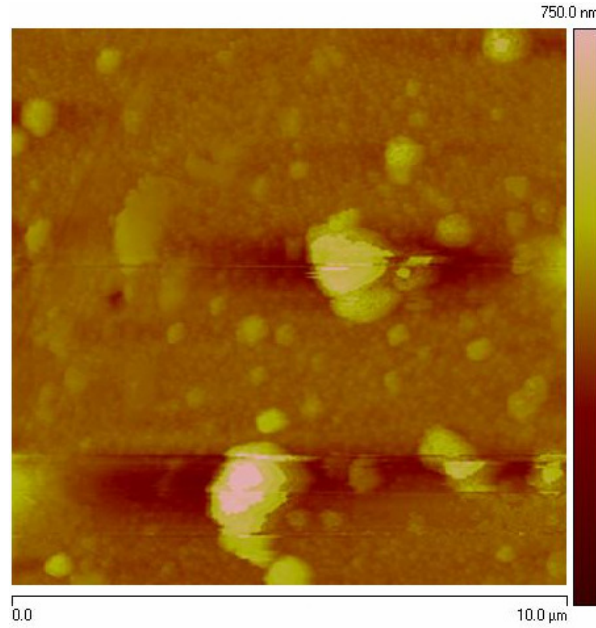


Şekil 3.27 On dakikada üretilen CdS ince filminin 2μm x 2μm AFM görüntüsü

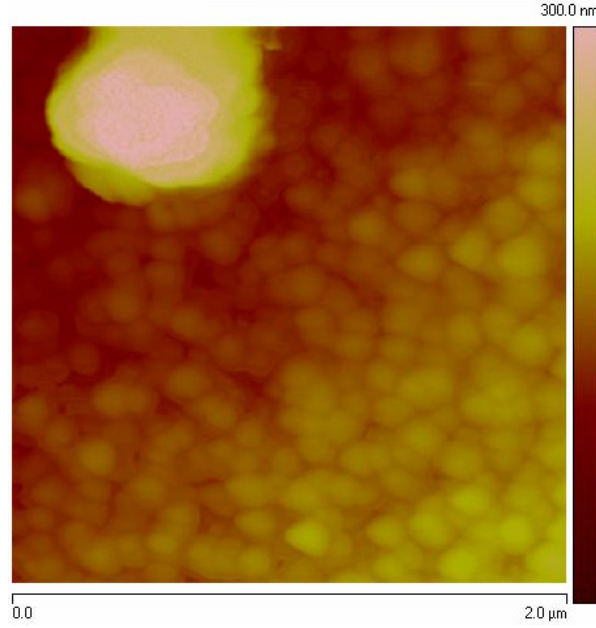


Şekil 3.28 On dakikada üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

20 dakikada üretilen CdS ince filminin 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  ve 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  ölçülerindeki AFM görüntüleri sırası ile Şekil 3.29 ve 3.30'da verilmektedir. Şekil 3.29'daki AFM görüntüsünde, deney süresinin 10 dk'den 20 dk'ye çıkarılması ile birlikte, numune yüzeyindeki pinhollerin azaldığı görülmektedir. Pinhollerin azalması heterojen oluşuma işaret etmektedir. 20 dk'de üretilen filmde, deneyin ilk 10 dk'sinden sonra çözeltide bulunan  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{S}^{2-}$  iyon sayıları 10 dk'de üretilen filmde, deney sırasında çözeltide bulunan  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{S}^{2-}$  iyon sayılarından az olacaktır. Bundan dolayı deney süresinin 20 dk'ye çıkarılması ile birlikte homojen çekirdekleşmenin azalıp heterojen çekirdekleşmenin arttığı düşünülmektedir. Ayrıca Şekil 3.29'da verilen AFM görüntüsünde, film yüzeyinde kümeler olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre, deney sırasında reaksiyon homojen ve heterojen olmak üzere birlikte devam etmektedir. Ayrıca çözeltideki iyon sayısı azaldıkça, homojen çekirdekleşme düşerken heterojen çekirdekleşme artacaktır. Filmin, Şekil 3.30'da verilen 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsünde, 10 dk'da üretilen filmde görülen iri yapılı tanelerin bu filmin yüzeyinde bulunmadığı anlaşılmaktadır. 20 dk'de üretilen filmin tane boyut dağılımı, Şekil 3.30



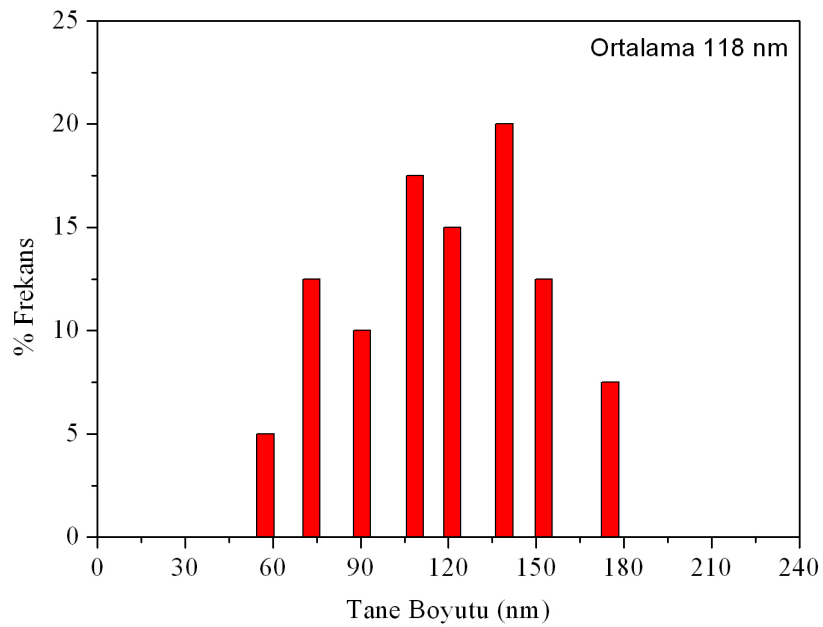
Şekil 3.29 Yirmi dakikada üretilen CdS ince filminin 10 $\mu\text{m}$  x 10 $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü



Şekil 3.30 Yirmi dakikada üretilen CdS ince filminin  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  AFM görüntüsü

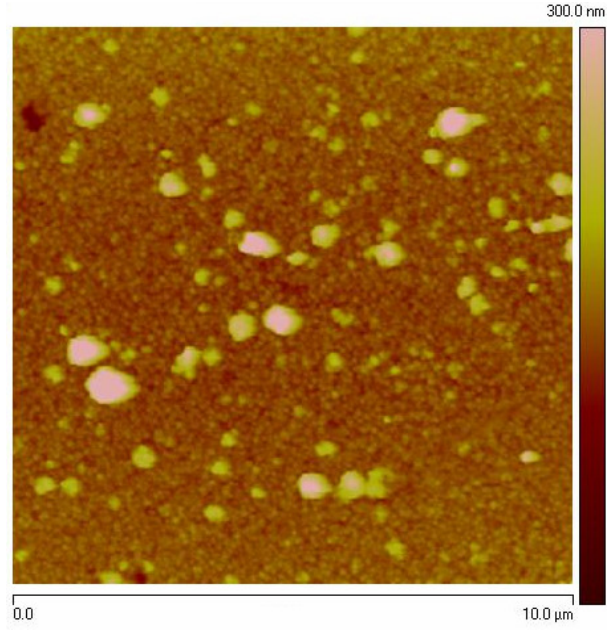
ile verilen AFM görüntülerinden elde edilmiştir. Elde edilen tane boyut dağılımı Şekil 3.31’de verilmektedir. Tane boyu  $118\pm 32$  nm olarak belirlenmiştir. Bu değer 10 dk’de üretilen filmin ortalama tane boyutundan yaklaşık 15 nm daha düşüktür. Bu sonuca göre, deney süresinin 10 dk’den 20 dk’ye çıkarılması ile birlikte tane boyutları küçülmüştür. Şekil 3.13’teki grafikten, 10 dk’de üretilen filmin yasak enerji aralığı 2,52 eV ve 20 dk’de üretilen filmin yasak enerji aralığı ise 2,49 eV olarak belirlenmiştir. Buradan, AFM görüntülerinden elde edilen tane boyutu küçüldükçe filmin yasak enerji aralığının küçüldüğü sonucu çıkmaktadır. Bu verilerin aksine, yapılan önceki çalışmalarda (Hodes, 2007; Kar et al., 2005; Cortes et al., 2004), tane boyutu küçüldükçe CdS ince filminin yasak enerji aralığının arttığı belirlenmiştir. Fakat bu çalışmalarda, tane boyutu, XRD analizlerinden Debye Scherrer formülü kullanılarak elde edilen kristalit büyüklükleridir. XRD analizinden elde edilen tane boyutu, tanelerin kristalit büyüklüklerinin ortalamasını vermektedir. Bundan dolayı, AFM görüntülerinden elde edilen tane boyutunun absorpsiyona etkisinin olmayacağı düşünülmektedir. Bu sonuçlara dayanarak, deney süresinin 10 dk’den 20 dk’ye

çıkarılmasıyla birlikte, tanelerin azalan büyüklüklerine karşın, kristalit büyüklüklerinin arttığı düşünülmektedir. Bu öngörüye dayanarak, deney süresinin 10 dk'den 20 dk'ye çıkarılmasıyla birlikte heterojen çekirdekleşmenin arttığı düşünülmektedir. Çünkü bu konuda yapılan önceki çalışmalarda (Hodes, 2003; Hodes, 2007; Bouroushian, 2010), heterojen çekirdekleşmenin artışının filmin XRD analizlerinden elde edilen kristalit büyüklüklerinin artışına neden olduğu belirtilmiştir.

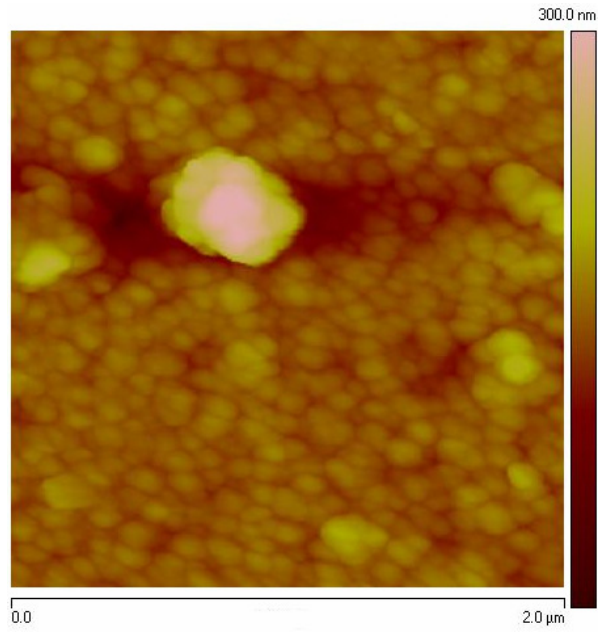


Şekil 3.31 Yirmi dakikada üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

30 dk'da üretilen CdS ince filminin,  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.32'de verilmektedir. Bu filmin yüzeyinde, kümeler ve pinholler bulunmaktadır. Fakat 10 ve 20 dk'de üretilen filmlerden farklı olarak, yüzeye tutunan kümelerin büyüklükleri azalmıştır. Bu sonuca dayanarak, deney süresinin 30 dk'ye çıkarılması ile birlikte heterojen oluşumun arttığı düşünülmektedir. Şekil 3.33'te 30 dakikada üretilen CdS ince filminin  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  AFM görüntüsü verilmektedir. Bu görüntüde, tane

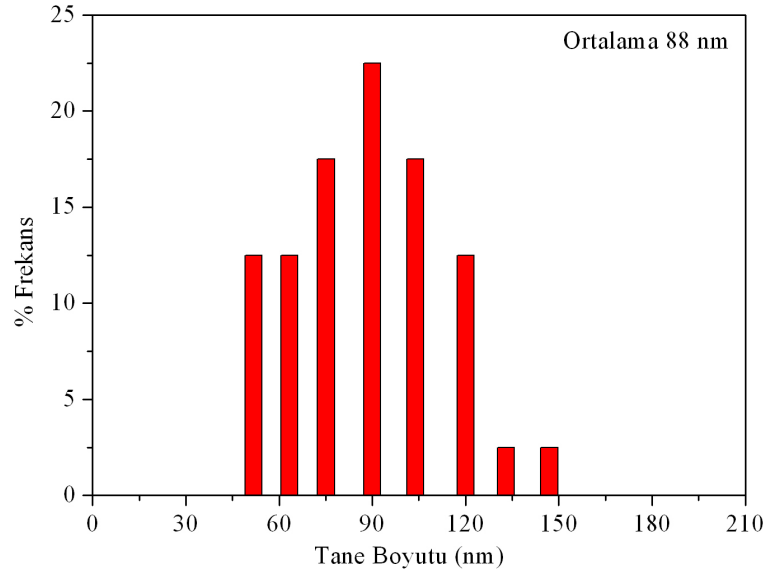


Şekil 3.32 Otuz dakikada üretilen CdS ince filminin 10µm x 10µm AFM görüntüsü



Şekil 3.33 Otuz dakikada üretilen CdS ince filminin 2µm x 2µm AFM görüntüsü

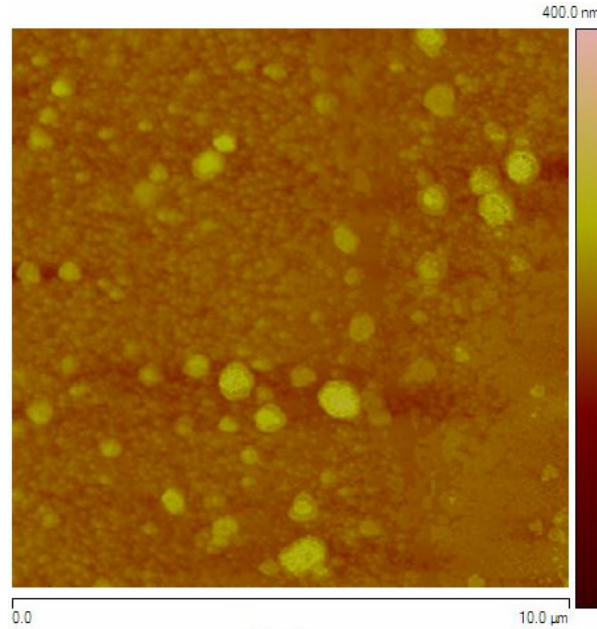
boyutlarının 10 ve 20 dk'de üretilen filmlerin tane boyutlarından daha küçük oldukları görülmektedir. Şekil 3.34 bu filme ait tanelerin, Şekil 3.33'teki AFM görüntüsünden elde edilen boyut dağılımını göstermektedir. Tane boyutu  $88 \pm 24$  nm olarak belirlenmiştir. Bu değer 20 dk'de üretilen filmin ortalama tane boyutundan yaklaşık 30 nm küçüktür. Filme ait Şekil 3.13'teki eğimden elde edilen yasak enerji aralığı 2,47eV olarak belirlenmiştir. Bu değer, 20 dk'de elde edilen filmin yasak enerji aralığından 0,02 eV daha küçüktür. AFM görüntülerinden belirlenen tane boyutları küçüldükçe filmin yasak enerji aralığı da küçülmüştür. Bu sonuçlardan, CdS ince filmi oluşumunda, deney süresi 30 dk'ya kadar artarken, heterojen çekirdekleşmenin artıp homojen çekirdekleşmenin düştüğü düşünülmektedir. Ayrıca, heterojen çekirdekleşmenin artması ile birlikte tane büyüklükleri düşmüştür. Buna karşın, düşen yasak enerji aralıklarından yola çıkarak, kristalit büyüklüklerinin de arttığı düşünülmektedir.



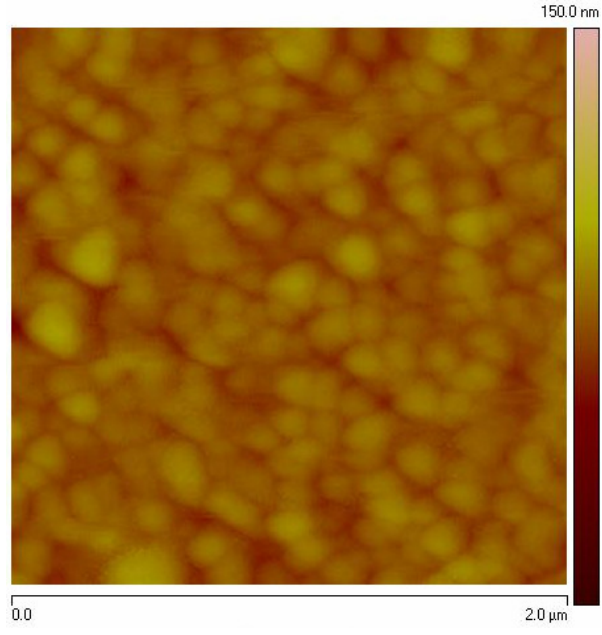
Şekil 3.34 Otuz dakikada üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

Şekil 3.35'te 50 dk'de üretilen CdS ince filminin  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  AFM görüntüsü verilmektedir. Filmin  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  AFM görüntüsünde, deney süresinin 50 dk'ye çıkarılması ile birlikte pinhollerin kaybolduğu görülmektedir. Ancak

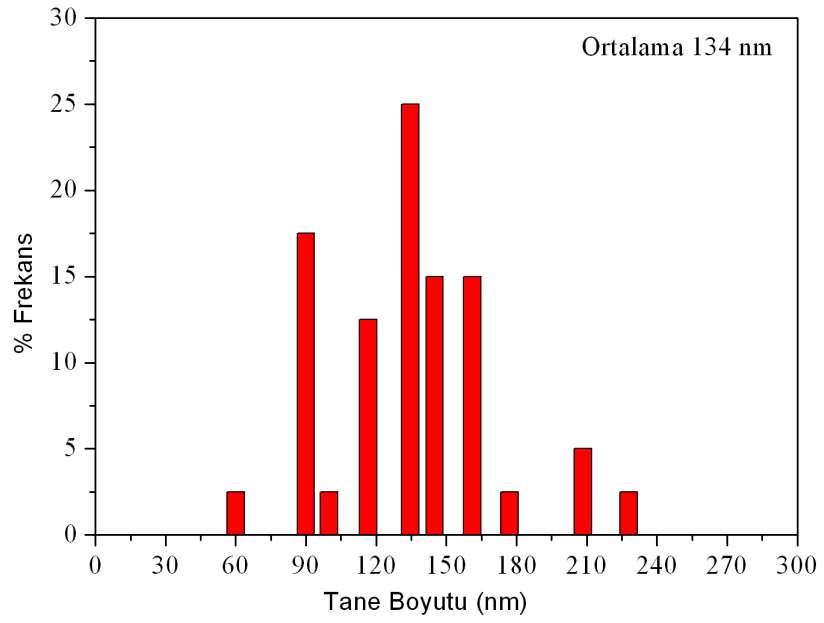
görüntüde yüzeye tutunan tane kümelerine rastlanmaktadır. Bu kümelerin varlığı, homojen çekirdekleşmeye işaret ederken pinhollerin kaybolması heterojen çekirdekleşmeye işaret etmektedir. Şekil 3.36'da bu filmin  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  ölçülerindeki AFM görüntüleri verilmektedir. Filmin,  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  AFM görüntüsünde, tane büyüklüklerinin 30 dk'de üretilen filme göre arttığı görülmektedir. Farklı sürelerde yapılan deneyler sonucunda, deney süresi 10 dk'den 30 dk'ye kadar arttırıldığında elde edilen filmlerin tane büyüklüklerinin küçüldüğü fakat deney süresinin 50 dk'ye çıkarılmasıyla birlikte, elde edilen filmlerin tane büyüklüklerinin arttığı belirlenmiştir. Şekil 3.37, bu filmin, AFM görüntülerinden elde edilen, tane boyut dağılımını göstermektedir. Tane boyutu  $134 \pm 35\ \text{nm}$  olarak belirlenmiştir. Bu değer 10 dk'de üretilen filmin ortalama tane boyutu ile hemen hemen aynıdır. Fakat filmin yasak enerji aralığı 10 dk'de elde edilen filmin yasak enerji aralığından 0,04 eV daha küçüktür. Bu sonucun, filmde kristalit büyüklüğü daha fazla tanelerin varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.35 Elli dakikada üretilen CdS ince filminin  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  AFM görüntüsü

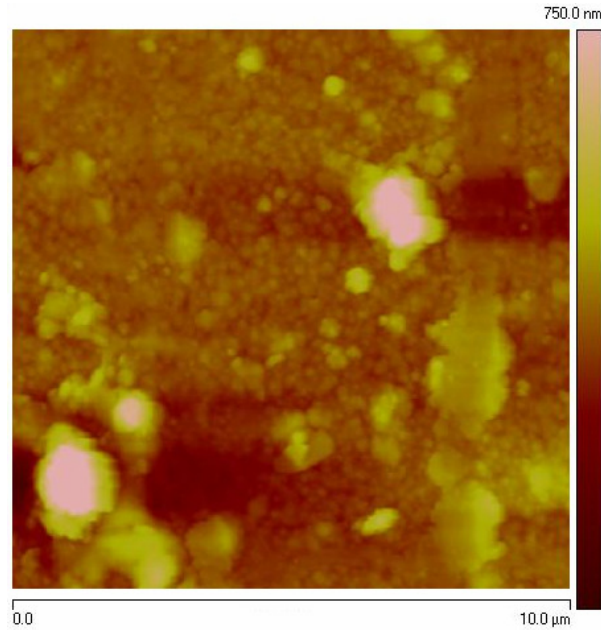


Şekil 3.36 Elli dakikada üretilen CdS ince filminin 2μm x 2μm AFM görüntüsü

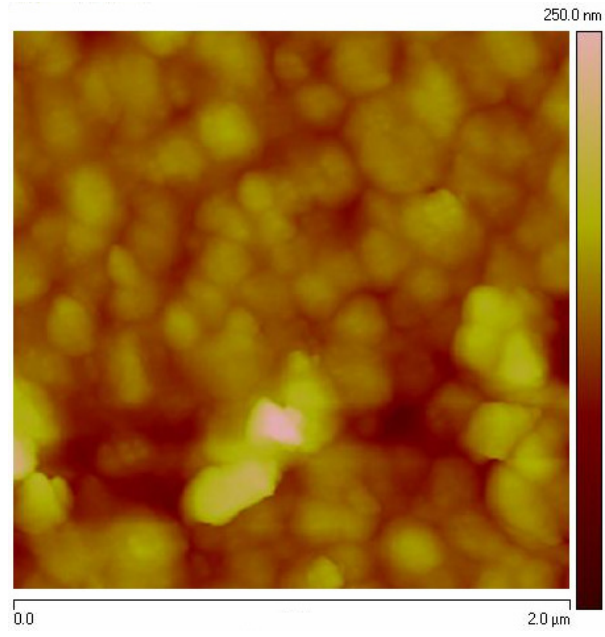


Şekil 3.37 Elli dakikada üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

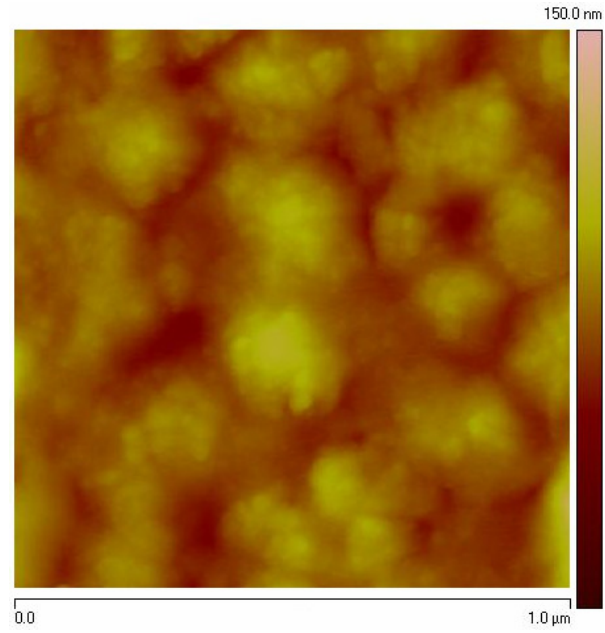
Şekil 3.38 aynı cam taban üzerine iki defa üretilen CdS ince filminin  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  AFM görüntüsüne aittir. Filmin  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  AFM görüntüsünde pinhollerin bulunmadığı görülmektedir. Fakat yüzeyde tanelerin oluşturduğu kümeler bulunmaktadır. Filmin, Şekil 3.39'daki  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  AFM görüntüsüne bakılınca, film yüzeyinin, cam taban üzerine bir defada üretilen filmlerin yüzeylerinden farklı olduğu görülmektedir. Yüzeyin altında ilk üretilen CdS ince filminin taneleri belirgin bir biçimde durmaktadır. Aynı yüzeye ikinci defa CdS ince filmi üretildiğinde ilk üretimde olduğu kadar büyük taneler oluşmamıştır. Ayrıca yüzeyde boyutlarının küçüklüğünden dolayı net olarak görülemeyen yapıların, tanelerin arasını doldurdukları görülmektedir. Oluşumda, ilk üretimden kalan birincil ve bu tanelerden küçük olan ikincil taneler bulunmaktadır. Filmin  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.40'ta verilmektedir. Tanelerin küçük olması, AFM görüntüsünde belirgin olmamalarına neden olmuştur.



Şekil 3.38 Aynı cam taban üzerine iki defa üretilen CdS ince filminin  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  AFM görüntüsü

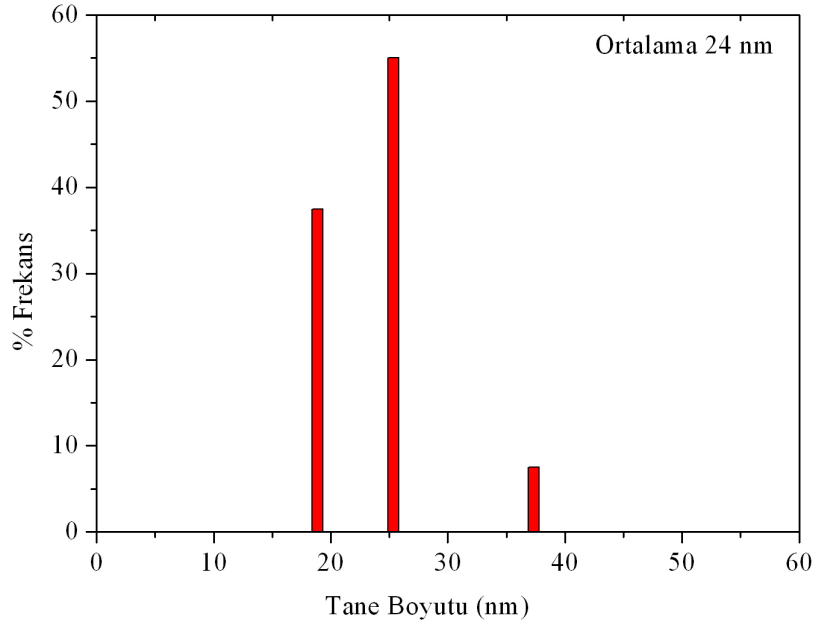


Şekil 3.39 Aynı cam taban üzerine iki defa üretilen CdS ince filminin 2μm x 2μm AFM görüntüsü



Şekil 3.40 Aynı cam taban üzerine iki defa üretilen CdS ince filminin 1 μm x1 μm AFM görüntüsü

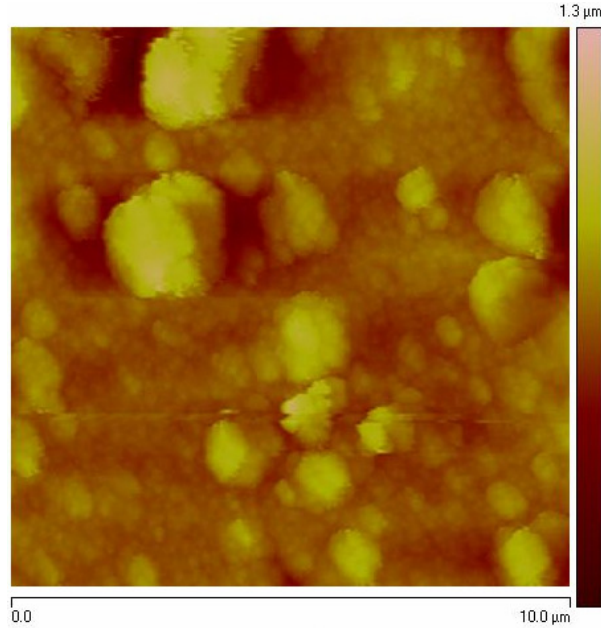
Şekil 3.40'taki AFM görüntülerinden faydalanarak, ikincil tanelerin boyutları belirlenmiştir. Tane boyutları belirlenirken yüzeyde net olarak görülen taneler dikkate alınmıştır. Bundan dolayı, belirlenen ortalama tane boyutu, gerçek tane boyutlarından büyük olabilir. Şekil 3.41 bu filme ait ikincil tanelerin boyut dağılımını göstermektedir. İkincil tanelerin boyu  $24 \pm 6$  nm olarak belirlenmiştir. En büyük tanelerle en küçük taneler arasında yaklaşık 18 nm fark bulunmaktadır. Alt taban olarak CdS kullanılmasının, filmin morfolojik yapısında değişikliğe neden olması beklenen bir durumdur. Çünkü Bölüm 3.1'de değinildiği gibi, cam ve CdS yüzeyleri aynı pH değerlerinde farklı zeta potansiyeli göstermektedir. Şekil 3.17'den, cam taban üzerine ilk üretilen CdS ince filminin yasak enerji aralığı 2,44 eV olarak belirlenmiştir. Bu filmin üzerine yeniden CdS ince filmi üretildiğinde yasak enerji aralığı 0,01eV artmıştır. Aynı yüzeye ikinci kez üretilen filmin taneleri oldukça küçüktür fakat buna karşın yasak enerji aralığı sadece 0,01 eV artmıştır. Bu sonuçlara göre, dalga boyuna



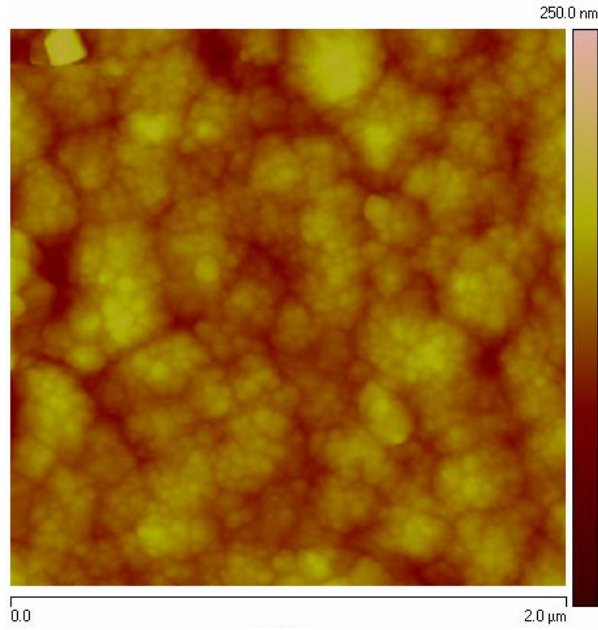
Şekil 3.41 Aynı cam taban üzerine iki defa üretilen CdS ince filminin ikincil tane boyut dağılımı

karşı absorbands değerlerinden elde edilen yasak enerji aralığını, oluşumdaki kristalit büyüklüğünün oldukça etkilediği düşünülmektedir.

Aynı cam taban üzerine üç defa üretilen CdS ince filminin  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.42’de verilmektedir. Filmin  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  AFM görüntüsünde, yüzeydeki kümelerin, iki defa üst üste üretilen filme göre artış gösterdiği görülmektedir. Ayrıca bu kümelerin etrafı ikincil taneler tarafından sarılmıştır. Filmin Şekil 3.43 ile verilen  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  AFM görüntüsünde, iki kat üst üste üretilen filmde olduğu gibi, yüzeyin altında birincil tanelerin ve bunların etrafını saran ikincil tanelerin olduğu görülmektedir. Ayrıca filmin  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  AFM görüntüsüne bakılınca, ikincil tanelerin iki defada üretilen filmin ikincil tanelerine göre büyüdüğü ve daha belirgin hale geldikleri görülmektedir.

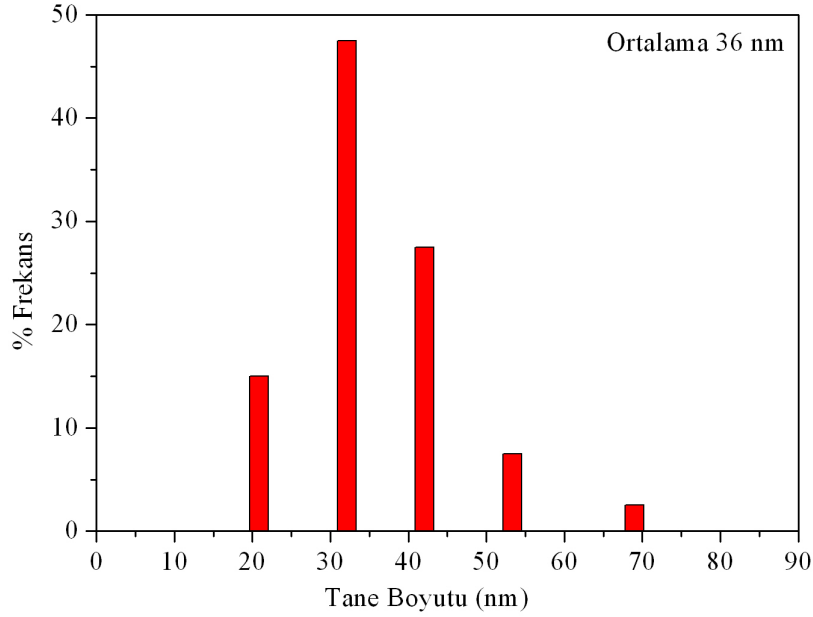


Şekil 3.42 Aynı cam taban üzerine üç defa üretilen CdS ince filminin  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  AFM görüntüsü



Şekil 3.43 Aynı cam taban üzerine üç defa üretilen CdS ince filminin  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  AFM görüntüsü

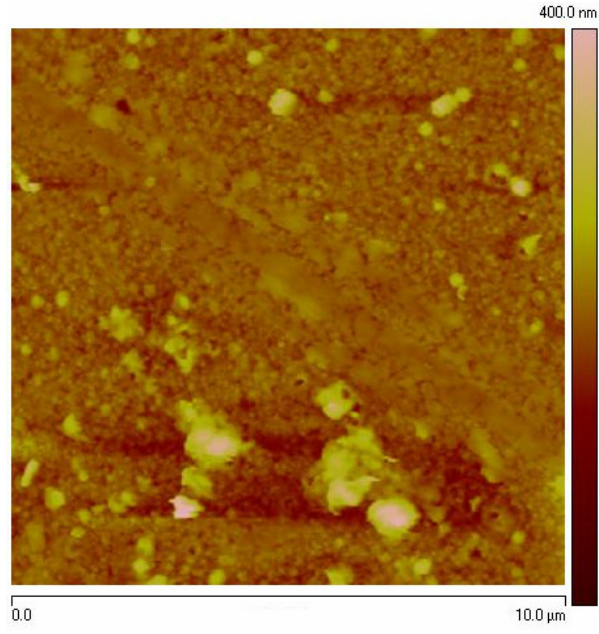
Şekil 3.44 üç defa üst üste üretilen CdS ince filminin, Şekil 3.43'teki AFM görüntüsünden elde edilen tane boyut dağılımını göstermektedir. Filmin tane boyutu  $36\pm 10$  nm olarak belirlenmiştir. Bu değer aynı cam taban üzerine iki defa üretilen filmin ortalama tane boyutundan 12 nm daha büyüktür. Aynı cam taban üzerine bir, iki ve üç defa CdS üretildikten sonra elde edilen filmlerin yasak enerji aralıkları sıra ile 2,38 eV, 2,40 eV ve 2,39 eV olarak belirlenmiştir. Bu değerler aynı taban üzerine ikinci ve üçüncü defa CdS üretimi yapılmasıyla, yasak enerji aralığının sırası ile 0,02 eV ve 0,01 eV arttığını göstermektedir.



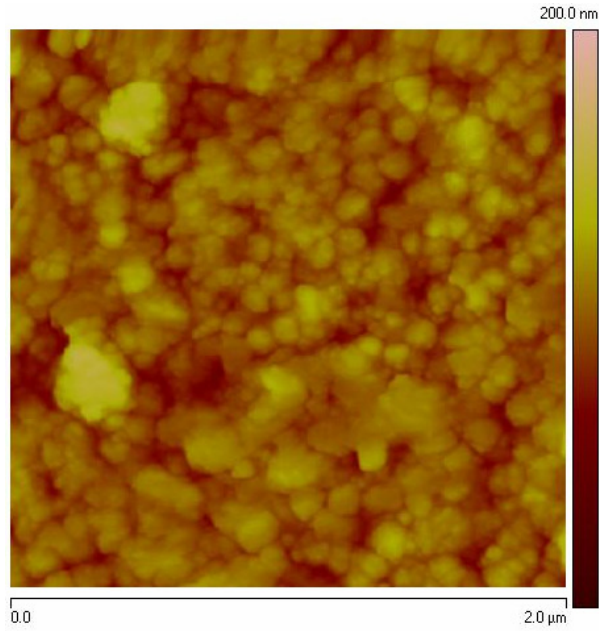
Şekil 3.44 Aynı cam taban üzerine üç defa üretilen CdS ince filminin ikincil tane boyut dağılımı

İlk aşamada, farklı sürelerde ve birden fazla üst üste üretilen CdS ince filmlerinin AFM görüntüleri incelenmiştir. İkinci aşamada farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin AFM görüntüleri incelenecektir.

Reaksiyonun başlangıç pH'si 10.50 değerindeyken üretilen CdS ince filminin 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.45'te verilmektedir. Şekil 3.45'teki AFM yüzey görüntüsünden, reaksiyon başlangıç pH'si 10.50 değerindeyken elde edilen filmde pinhollerin ve kümelerin olduğu görülmektedir. Şekil 3.46 ise bu filmin 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsüne aittir. Şekil 3.46'daki AFM görüntüsünde, film yüzeyindeki tanelerin belirgin olmadıkları görülmektedir.

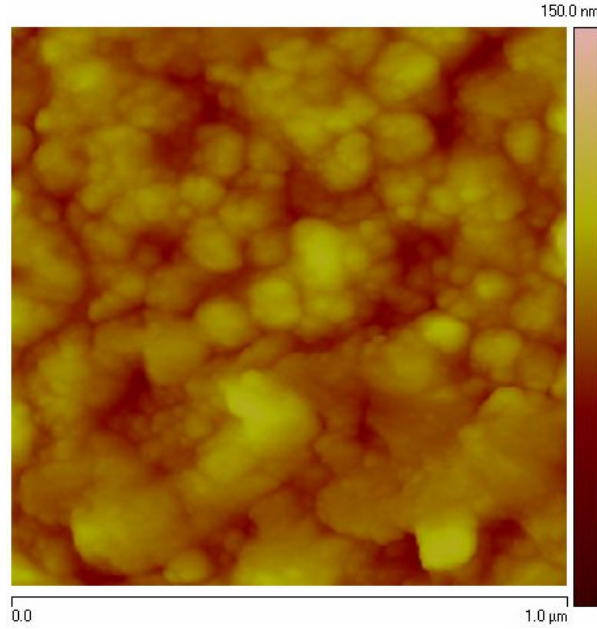


Şekil 3.45 Reaksiyon başlangıç pH'si 10.50 iken üretilen CdS ince filminin 10 μm x 10 μm AFM görüntüsü

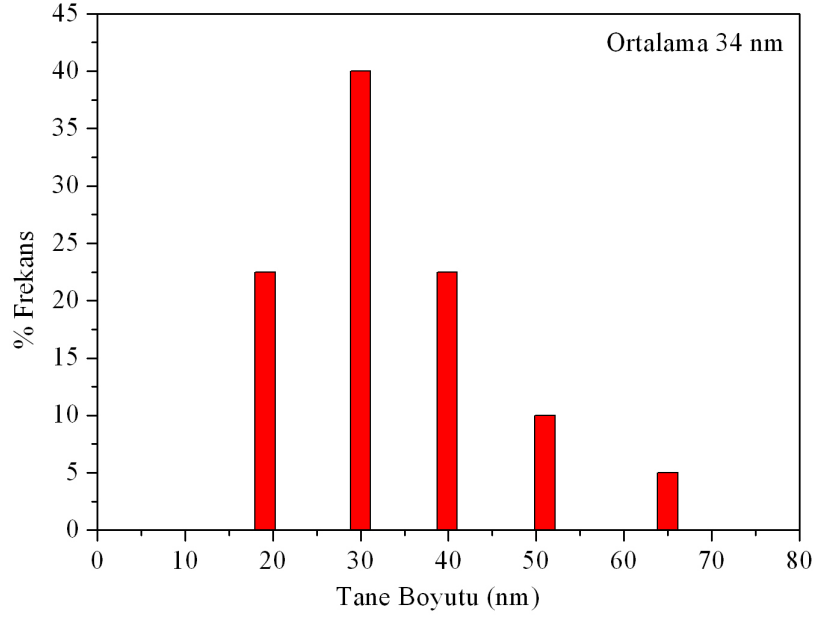


Şekil 3.46 Reaksiyon başlangıç pH'si 10.50 iken üretilen CdS ince filminin 2 μm x 2 μm AFM görüntüsü

Reaksiyon başlangıç pH'si 10.50 değerindeyken üretilen CdS ince filminin  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.47'de verilmektedir. Şekil 3.47'deki AFM görüntüsünde, yüzeyin guruplar oluşturan tanelerden meydana geldiği görülmektedir. Yüzeyin guruplar oluşturan tanelerden meydana gelmesi, reaksiyon başlangıç pH'sinin  $10^{50}$  olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü pH değerinin yükselmesi, yüzey yüklülüğünün fazla olmasına neden olacaktır. Yüzey yüklülüğünün fazla olması, yüzeyde CdS çekirdeklesmesinin daha fazla noktada başlamasına neden olacaktır. Ayrıca 40 dk sonunda çözeltinin pH'si, diğer deneylerde 40 dk sonundaki çözeltilerin pH'lerinden fazla olmasına neden olacaktır. pH'nin yüksek olması deney süresince yüzey yüklülüğünün diğer deneylerdeki yüzey yüklülüğünden fazla olmasına neden olacaktır. Şekil 3.48 bu filme ait tanelerin, Şekil 3.47'deki AFM görüntüsünden elde edilen tane boyut dağılımını göstermektedir. Filmin tane boyutu  $34 \pm 12$  nm olarak belirlenmiştir.

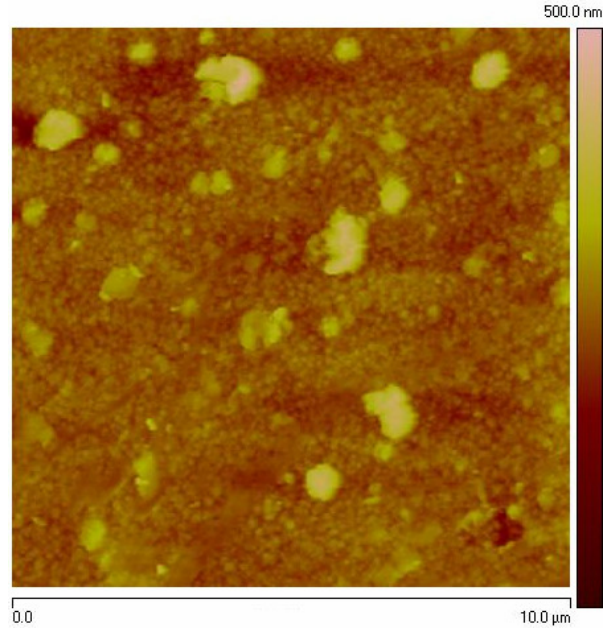


Şekil 3.47 Reaksiyon başlangıç pH'si 10.50 iken üretilen CdS ince filminin  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  AFM görüntüsü

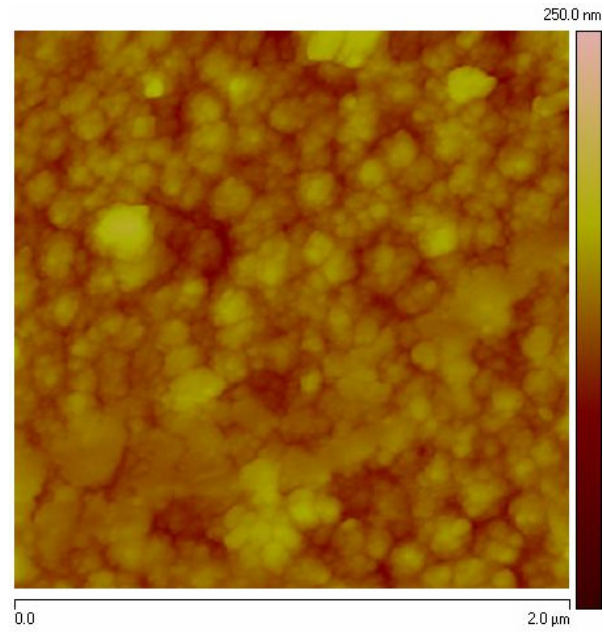


Şekil 3.48 Reaksiyon başlangıç pH'si 10.50 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

Şekil 3.49'da, reaksiyonun başlangıç pH değeri 10.18 değerindeyken elde edilen CdS ince filminin  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  AFM görüntüsü verilmektedir. Şekil 3.49'daki AFM görüntüsünde yüzeyde pinhollerin ve kümelerin olduğu görülmektedir. Reaksiyonun başladığı anda, pH değerinin 10.18 olması yüzeyde kümelerin ve pinhollerin oluşmasını engellememiştir. Reaksiyonun başlangıç pH değeri 10.18 değerindeyken üretilen CdS ince filminin  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.50'de verilmektedir. Şekil 3.50'deki görüntüden, reaksiyon başlangıç pH'si 10.18 değerindeyken üretilen filmin yüzey yapısının, reaksiyonun başlangıç pH'si 10.50 değerindeyken üretilen filmin yüzey yapısına benzer olduğu anlaşılmaktadır. Çünkü filmin yüzeyi, reaksiyon başlangıç pH'si 10.50 değerindeyken üretilen filmde olduğu gibi, tanelerin oluşturduğu guruplardan meydana gelmiştir.

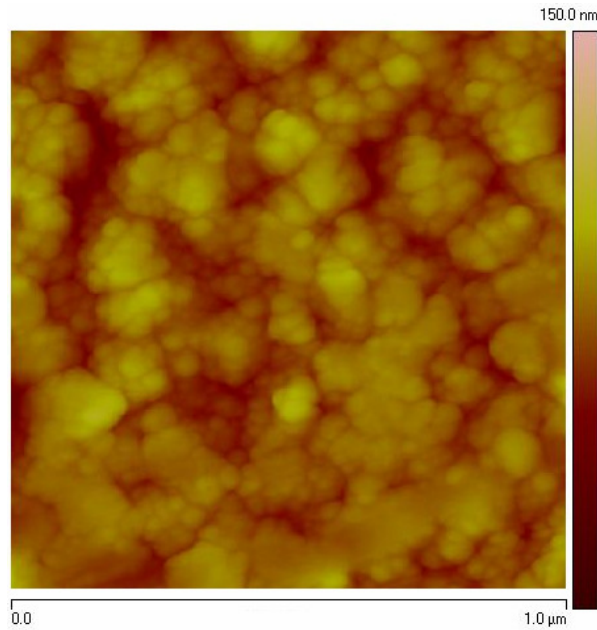


Şekil 3.49 Reaksiyon başlangıç pH'si 10.18 iken üretilen CdS ince filminin 10 μm x 10 μm AFM görüntüsü

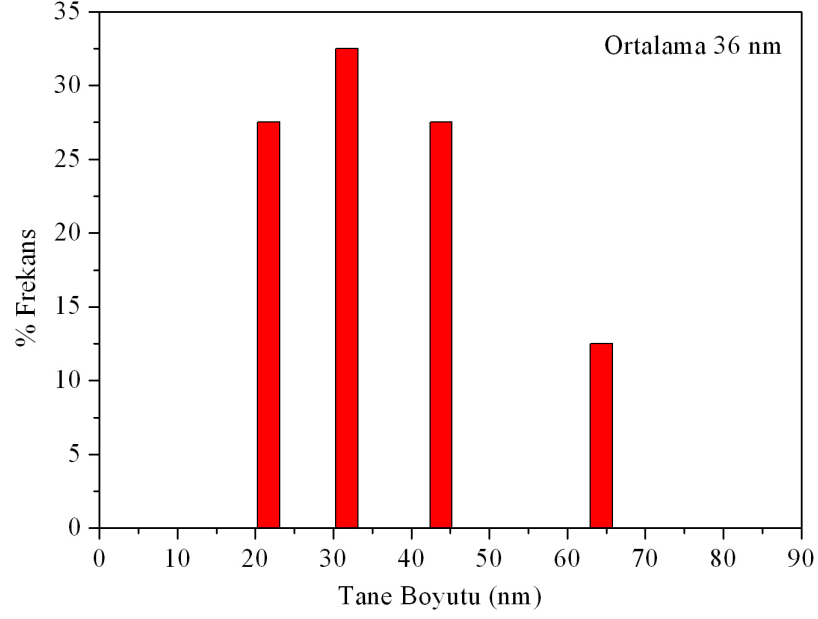


Şekil 3.50 Reaksiyon başlangıç pH'si 10.18 iken üretilen CdS ince filminin 2 μm x 2 μm AFM görüntüsü

Reaksiyon başlangıç pH'si 10.18 değerindeyken üretilen filmin, yüzeyindeki gurupların oluşturduğu yapı Şekil 3.51'deki 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsünde net olarak görülmektedir. Şekil 3.51'deki AFM görüntüsünden, yüzeydeki tanelerin, reaksiyonun başlangıç pH'si 10.50 değerindeyken üretilen filmin tanelerinden farklı olarak, büyüdüleri ve belirginleştikleri görülmektedir. Bu filmin, Şekil 3.51'deki AFM görüntüsünden elde edilen tane boyutu dağılımı Şekil 3.52'de verilmektedir. Tane boyutu  $36 \pm 14$  nm olarak belirlenmiştir. Bu değer, reaksiyon başlangıç pH'sinin 10.50'den 10.18'e düşmesiyle tane boyutlarının sadece 2 nm büyüdüğünü göstermektedir. Bu filmin, yasak enerji aralığı 2,45 eV dir. Reaksiyon başlangıç pH'si 10.50 değerindeyken üretilen filmin yasak enerji aralığı ise 2,51 eV dir. Bu sonuçlardan, reaksiyon başlangıç pH'sinin 10.50'den 10.18'e düşürülmesiyle birlikte, kristalit büyüklüklerinin arttığı düşünülmektedir.

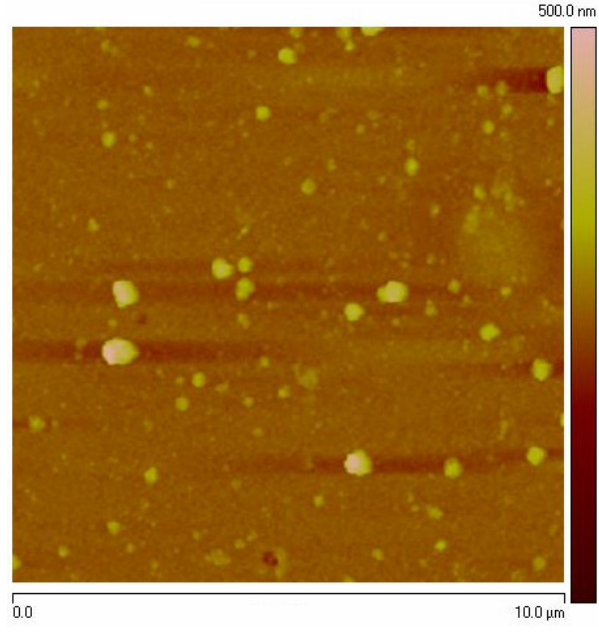


Şekil 3.51 Reaksiyon başlangıç pH'si 10.18 iken üretilen CdS ince filminin 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü

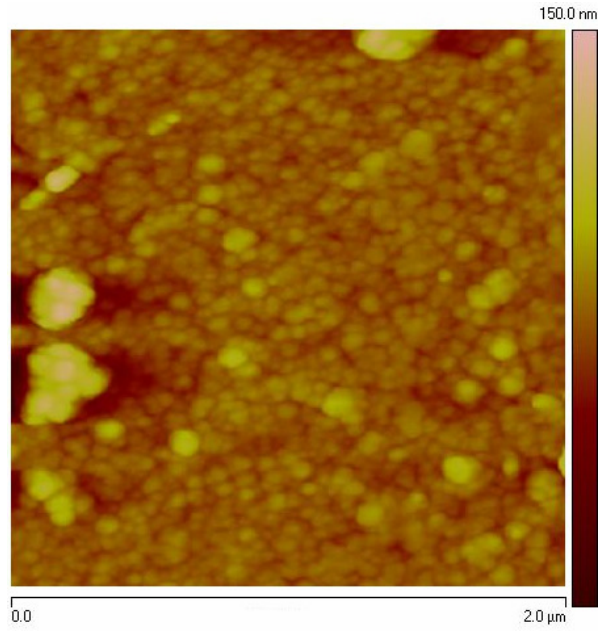


Şekil 3.52 Reaksiyon başlangıç pH'si 10.18 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

Reaksiyonun başlangıç pH değeri 9.92 iken elde edilen CdS ince filminin  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.53'te verilmektedir. Filmin Şekil 3.53'teki AFM görüntüsünden, reaksiyonun başlangıç pH'sinin 10.18'den 9.92 değerine düşürülmesiyle, yüzeydeki kümelerin azaldığı fakat pinholelerin kaybolmadığı görülmektedir. Şekil 3.54 bu filmin  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  AFM görüntüsüne aittir. Filmin  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  AFM görüntüsünden, yüzeyin reaksiyon başlangıç pH'si 10.50 ve 10.18 değerindeyken üretilen filmlerin yüzeyinden farklı olduğu görülmektedir. Filmde, yüzeyi kaplayan tane gruplarının kaybolduğu ve yüzeyin birbirleriyle gruplar oluşturmayan tanelerle kaplı olduğu görülmektedir. Bu sonuçtan yola çıkarak, reaksiyonun başlangıç pH değerinin 10.18'den 9.92 değerine düşürülmesiyle birlikte yüzey yüklülüğünün azaldığı düşünülmektedir.

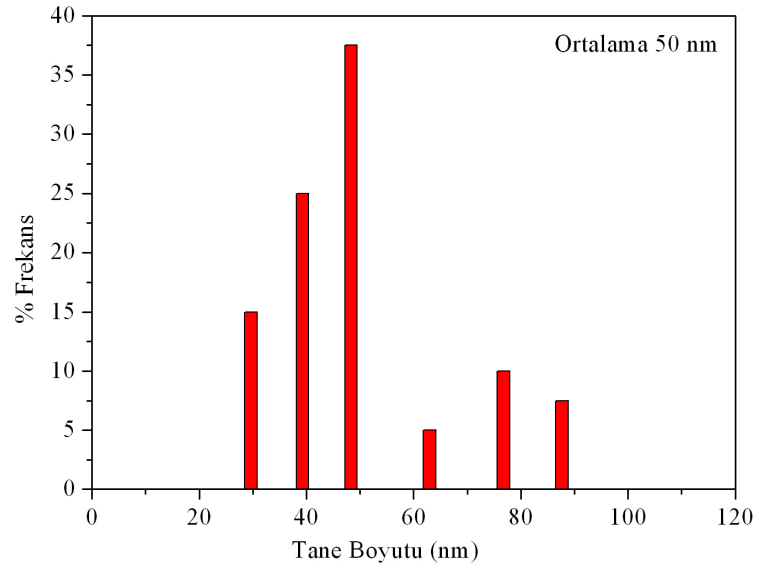


Şekil 3.53 Reaksiyon başlangıç pH'si 9.92 iken üretilen CdS ince filminin 10μm x 10μm AFM görüntüsü



Şekil 3.54 Reaksiyon başlangıç pH'si 9.92 iken üretilen CdS ince filminin 2 μm x 2 μm AFM görüntüsü

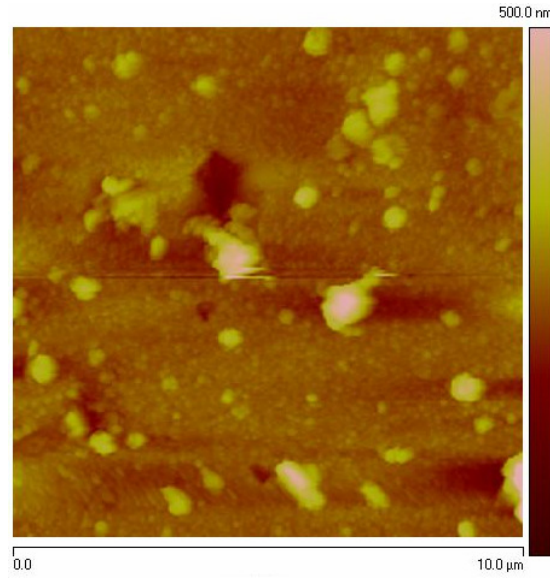
Şekil 3.55, reaksiyon başlangıç pH'si 9.92 değerindeyken üretilen ince filmin Şekil 3.54'teki AFM görüntüsünden elde edilen tane boyut dağılımını vermektedir. Tane boyutu  $50 \pm 17$  nm olarak belirlenmiştir. Film üretilirken, reaksiyon başlangıç pH değerinin 10.18'den 9.92 değerine düşürülmesiyle birlikte yasak enerji aralığı 0,06eV düşmüştür. Yasak enerji aralığının düşmesi, kristalit büyüklüğünün ve heterojen çekirdekleşmenin arttığına işaret etmektedir.



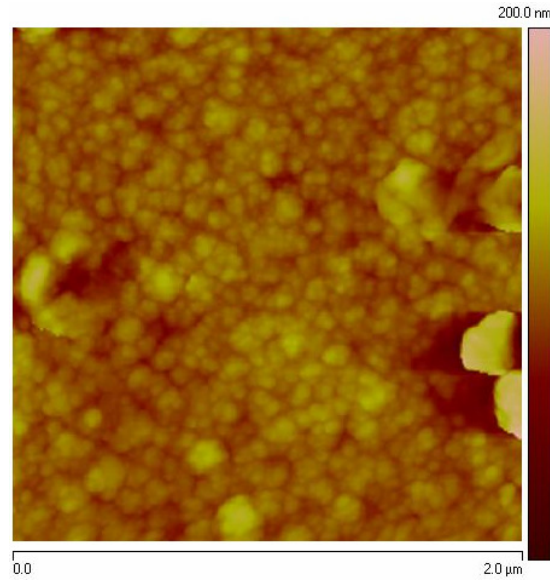
Şekil 3.55 Reaksiyon başlangıç pH'si 9.92 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

Reaksiyonun başlangıç pH'si 9.33 değerindeyken üretilen CdS ince filminin  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.56 ile verilmektedir. Reaksiyonun başlangıç pH'si 9.92 değerindeyken üretilen filme göre, bu filmde pinholler artmıştır. Pinhollerin artması, homojen çekirdekleşmenin arttığına işaret etmektedir. Reaksiyon başladığında, pH değerinin 9.33 olmasının, çözeltideki serbest  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarını arttırdığını ve bundan dolayı homojen çekirdekleşmenin yükseldiği düşünülmektedir. Çünkü ortamda serbest  $\text{Cd}^{2+}$  veya  $\text{S}^{2-}$  iyonlarının artışı, çözelti içinde homojen çekirdekleşmenin artmasına neden olacaktır. Filmin, Şekil 3.57 ile verilen  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$

AFM görüntüsü, reaksiyon başlangıç pH'si 9.92 değerinde üretilen filmde olduğu gibi, bu filmin de tanelerinin guruplaşmadan yüzeyi kapladıklarını göstermektedir.

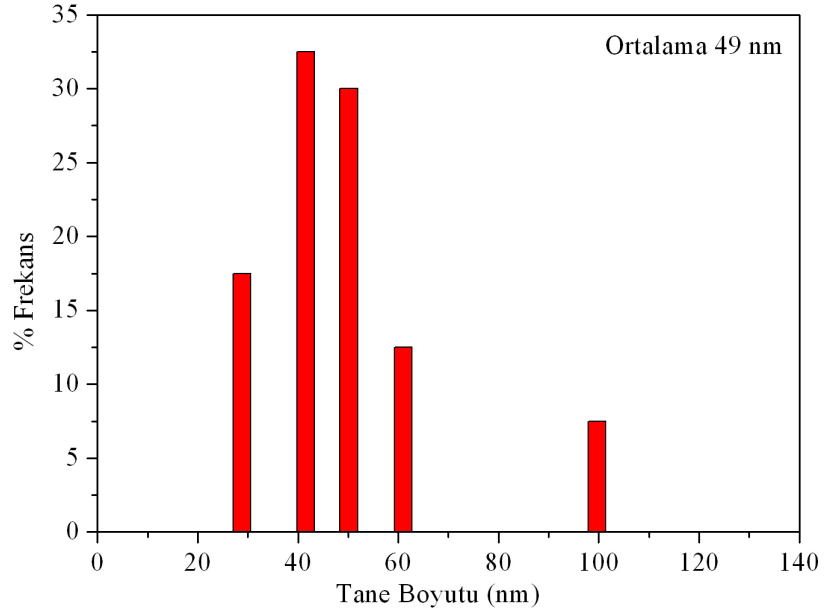


Şekil 3.56 Reaksiyon başlangıç pH'si 9.33 iken üretilen CdS ince filminin 10 μm x 10 μm AFM görüntüsü



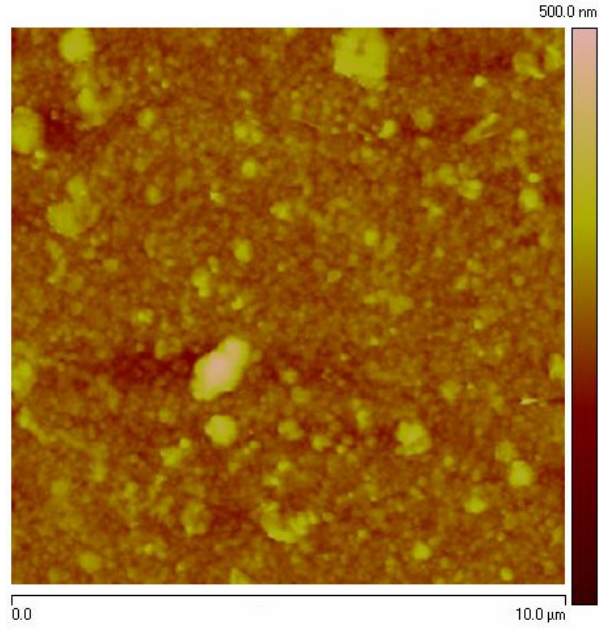
Şekil 3.57 Reaksiyon başlangıç pH'si 9.33 iken üretilen CdS ince filminin 2 μm x 2 μm AFM görüntüsü

Reaksiyon başlangıç pH'si 9.33 değerindeyken üretilen filmin Şekil 3.57'deki AFM görüntüsünden elde edilen tane boyut dağılımı Şekil 3.58'de verilmektedir. Tane boyu  $49 \pm 18$  nm olarak belirlenmiştir. Bu filmin yasak enerji aralığı, reaksiyonun başlangıç pH'si 9.92 değerindeyken üretilen filmin yasak enerji aralığından 0,06 eV daha yüksektir. Bu sonuç, kristalit büyüklüklerinin azaldığını göstermekte ve homojen çekirdekleşmenin arttığı görüşünü desteklemektedir.

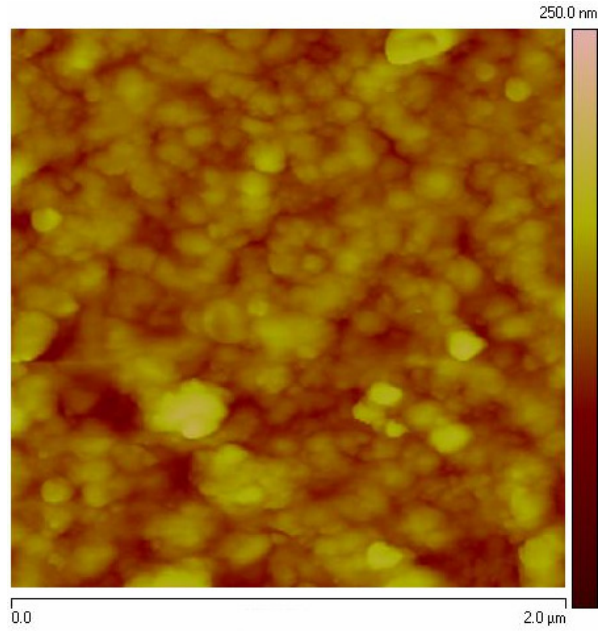


Şekil 3.58 Reaksiyon başlangıç pH'si 9,33 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

Şekil 3.59'da reaksiyon başlangıç pH'si 9.07 iken üretilen CdS ince filminin  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  AFM görüntüsü verilmektedir. Filmin  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  görüntüsünden, yüzeydeki pinhollerin tamamen kaybolduğu görülmektedir. Bu filmin Şekil 3.60'ta  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  AFM görüntüsü verilmektedir. Şekil 3.60'taki AFM görüntüsünde, yüzeydeki tanelerin belirgin olmadıkları görülmektedir. Yüzeyde, araları dolduran ve tane görünümünde olmayan yapılar da bulunmaktadır.

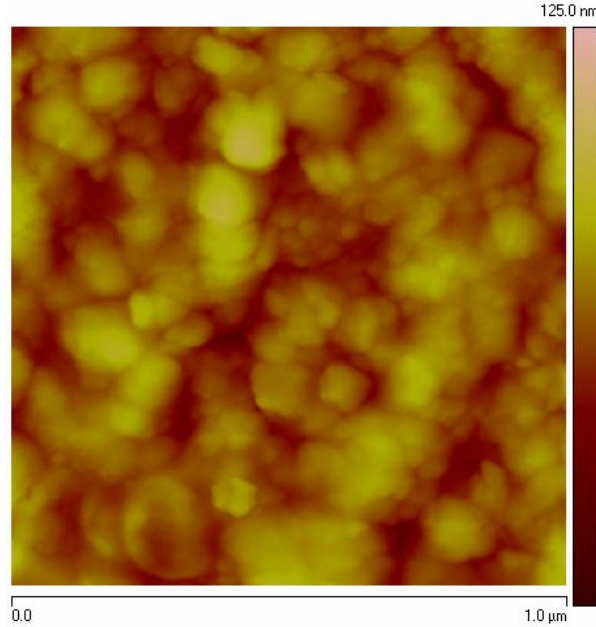


Şekil 3.59 Reaksiyon başlangıç pH'si 9.07 iken üretilen CdS ince filminin 10μm x 10μm AFM görüntüsü

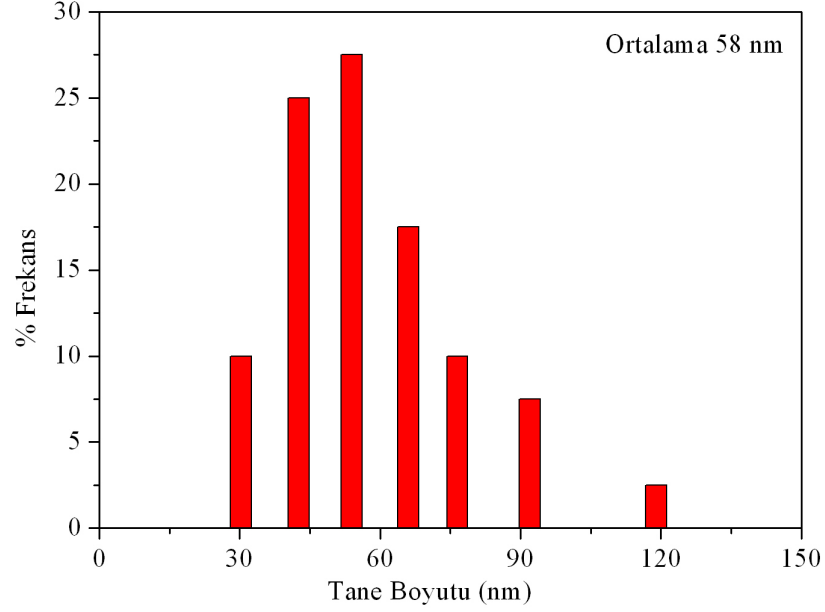


Şekil 3.60 Reaksiyon başlangıç pH'si 9.07 iken üretilen CdS ince filminin 2 μm x 2 μm AFM görüntüsü

Reaksiyon başlangıç pH'si 9.07 değerindeyken üretilen filmin  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.61'de verilmektedir. Şekil 3.61'deki AFM görüntüsünden, yüzeyde bazı belirgin tanelerin yanı sıra tanelerin arasını dolduran ve tane görünümünde olmayan yapıların bulunduğu görülmektedir. Bu tip yüzey yapısına, aynı taban üzerine iki defa üretilen filmde ve reaksiyon başlangıç pH'si 10.50 değerindeyken üretilen filmde rastlanmıştır. Aynı taban üzerine iki defa ve reaksiyon başlangıç pH'si 10.50 iken üretilen filmlerde negatif zeta potansiyellerinin yüksek olmasının, bu tip yapının oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir. Fakat bu filmde, reaksiyon başlangıç pH'sinin nispeten düşük olması ve deney ilerledikçe de düşmesi, yüzey yüklülüğünün yaklaşık sıfır olmasına ve bundan dolayı yapının bu tip olmasına neden olduğu düşünülmektedir. Filmin AFM görüntülerinden elde edilen tane boyutu dağılımı Şekil 3.62'de verilmektedir. Filmin tane boyutu  $58 \pm 19$  nm olarak belirlenmiştir. Bu filmin yasak enerji aralığı reaksiyon başlangıç pH'si 9.33 iken üretilen CdS ince filminin yasak enerji aralığı ile aynı olup 2,44 eV dir. Fakat tane büyüklükleri reaksiyon başlangıç pH'si 9.33 iken üretilen filminkinden 9 nm daha büyüktür.



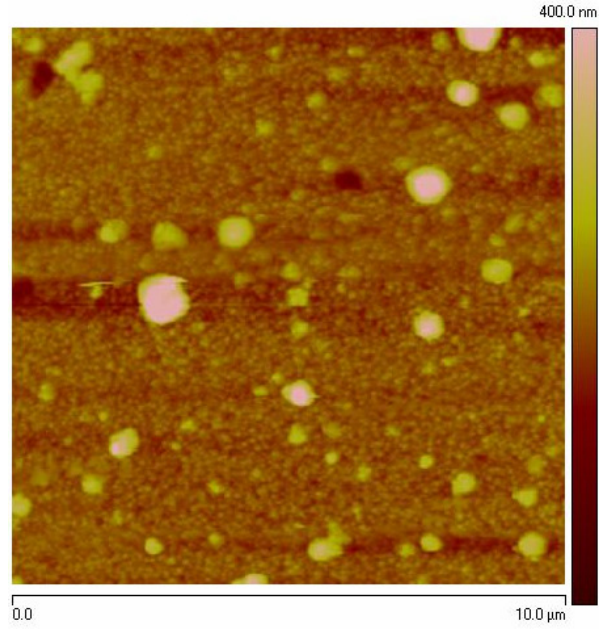
Şekil 3.61 Reaksiyon başlangıç pH'si 9.07 iken üretilen CdS ince filminin  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  AFM görüntüsü



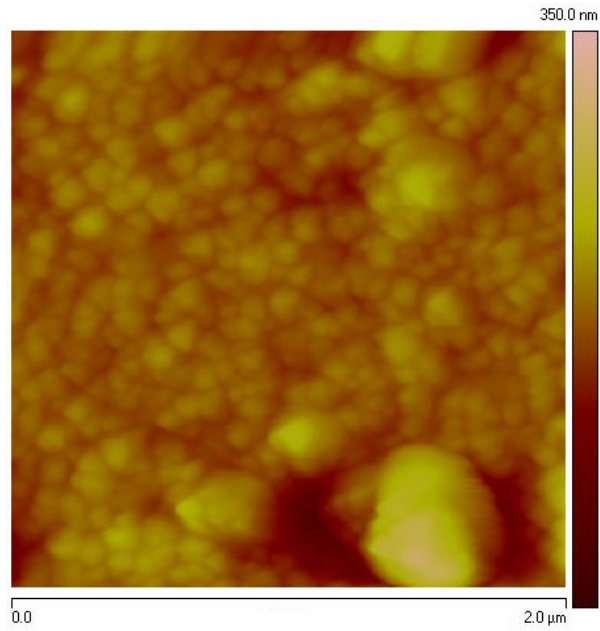
Şekil 3.62 Reaksiyon başlangıç pH'si 9.07 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

İkinci grupta, farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen filmlerin morfolojik yapıları incelenmiştir. Üçüncü grupta, modifiye KBY düzeneğinde farklı akım değerleri altında üretilen filmlerin, AFM görüntüleri incelenecektir. İlk olarak, farklı değer ve frekanslardaki değişken manyetik alan altında ve reaksiyon başlangıç pH'si  $9.10 \pm 0.10$  iken elde edilen CdS ince filmlerinin morfolojik yapıları ele alınacaktır.

Şekil 3.63 ve 3.64 sırası ile, modifiye KBY düzeneğine akım verilmeden elde edilen CdS ince filminin  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  ve  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  ölçülerindeki AFM görüntülerine aittir. Filmin  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  AFM görüntüsünde, yüzeyde kümelerin ve pinhollerin olduğu görülmektedir. Filmin  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  AFM görüntüsü ele alındığında, tanelerin gruplar oluşturmadan yüzeyi kapladıkları görülmektedir. Reaksiyon başlangıç pH'si 9.07 değerindeyken üretilen filmin taneleri ise AFM görüntüsünde belirgin değildirler. Bu sonuçlardan, reaksiyon başlangıç pH'sinin 9.07'den  $9.10 \pm 0.10$  değerine yükseltilmesiyle, yüzey yüklülüğünün değiştiği ve bundan dolayı yüzeyde belirgin tanelerin bulunduğu düşünülmektedir.

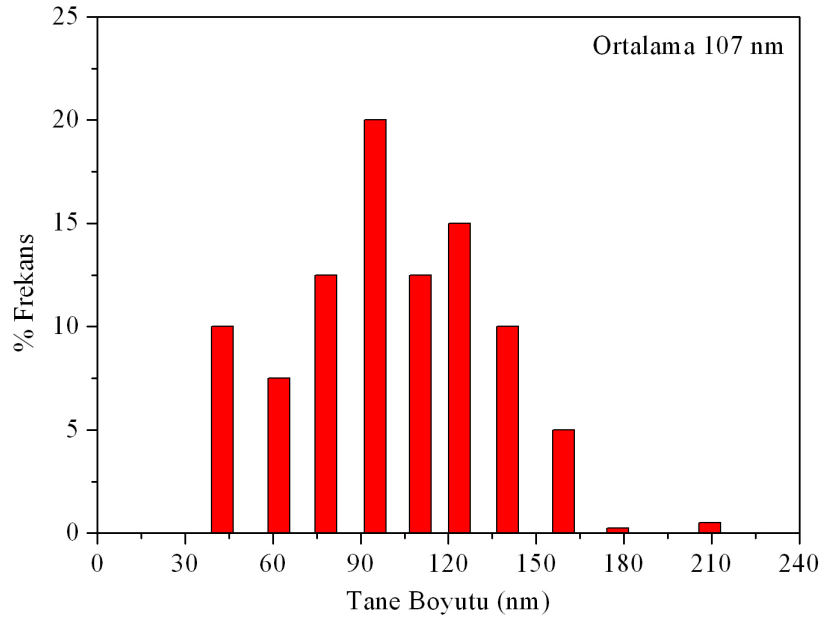


Şekil 3.63 Modifiye KBY’de düzeneğe akım verilmeden üretilen CdS ince filminin 10 μm x 10 μm AFM görüntüsü



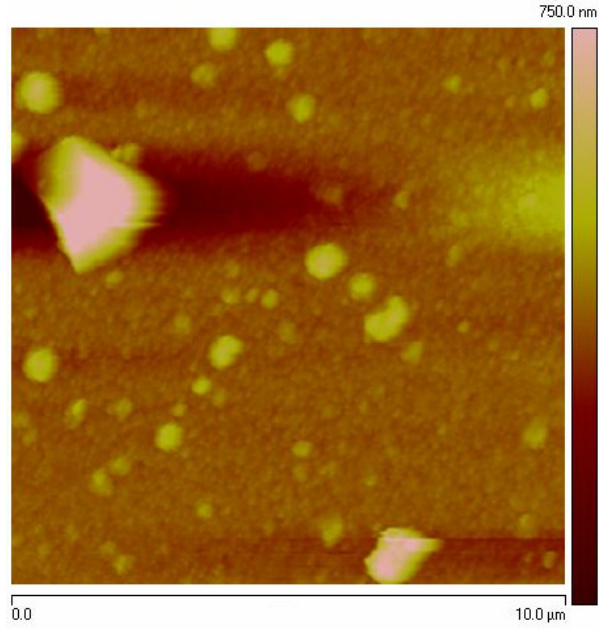
Şekil 3.64 Modifiye KBY’de düzeneğe akım verilmeden üretilen CdS ince filminin 2 μm x 2 μm AFM görüntüsü

Şekil 3.64'teki AFM görüntüsünden elde edilen tane boyut dağılımı, Şekil 3.65'te verilmektedir. Tane boyu  $107 \pm 41$  nm olarak belirlenmiştir. Bu filmin yasak enerji aralığı 2,44 eV dir.

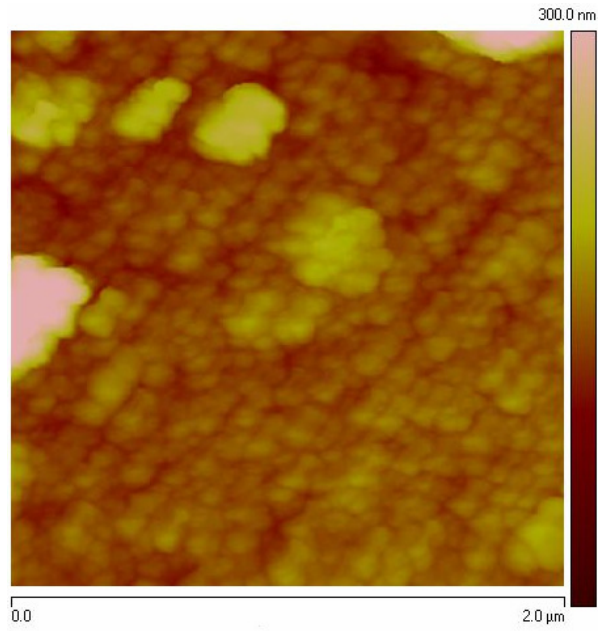


Şekil 3.65 Modifiye KBY'de düzeneğe akım verilmeden üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

Modifiye KBY düzeneğine, 25 Hz frekansında ve 25 mA tepe değerinde akım verildiğinde elde edilen CdS ince filminin  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.66'da verilmektedir. Yüzeyde yaklaşık  $3,3 \mu\text{m}$  genişliğinde yapıya rastlanmaktadır. Fakat diğer filmlerde sıkça rastlanan pinholler bu filmde bulunmamaktadır. Pinhollerin kaybolması, reaksiyon esnasında heterojen oluşumun arttığını göstermektedir. Değişken manyetik kuvvetini, zıt yüklü iyonları sıra ile alt taban yüzeyine ittiği ve bundan dolayı heterojen oluşumun arttığı düşünülmektedir. Filmin Şekil 3.67'de verilen  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  AFM görüntüsü incelendiğinde, önceki filmlerden oldukça farklı bir yapının meydana geldiği görülmektedir. Taneler düzenli bir biçimde yan yana gelmişlerdir. Film yüzeyinde, taneler bir tarafa doğru yönelmiş gibi durmaktadırlar.

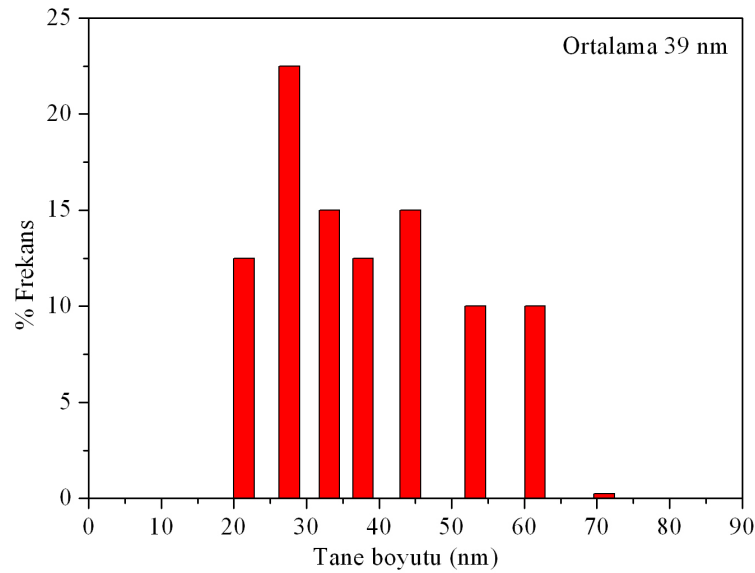


Şekil 3.66 Modifiye KBY'de frekansı 25 Hz ve 25 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü



Şekil 3.67 Modifiye KBY'de frekansı 25 Hz ve 25 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü

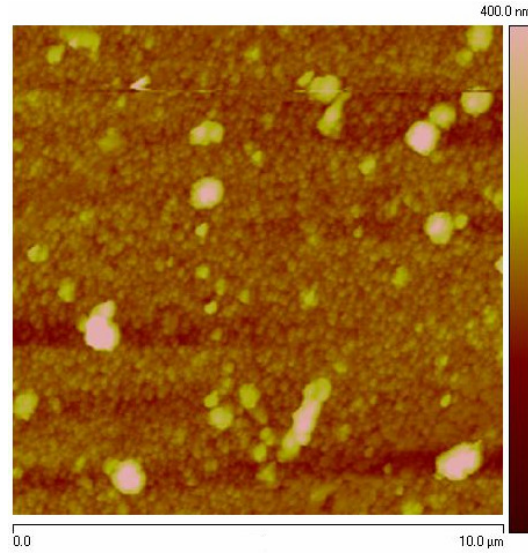
Şekil 3,67'deki AFM görüntüsünden elde edilen tane boyut dağılımı Şekil 3.68 ile verilmektedir. Tanelerin boyu  $39\pm 13$  nm olarak belirlenmiştir. Bu değer, aynı şartlar altında manyetik alan yokken üretilen filmin, ortalama 107 nm olan tane boyutundan 68 nm daha küçüktür. Bu filmin yasak enerji aralığı ise, aynı şartlar altında manyetik alan yokken üretilen filmin yasak enerji aralığından 0.02 eV daha büyüktür. Bu sonuçlara göre, manyetik alan altında üretilen filmin, tane boyutlarının küçülmesinin yanı sıra kristalit büyüklüklerinin de küçüldüğü düşünülmektedir.



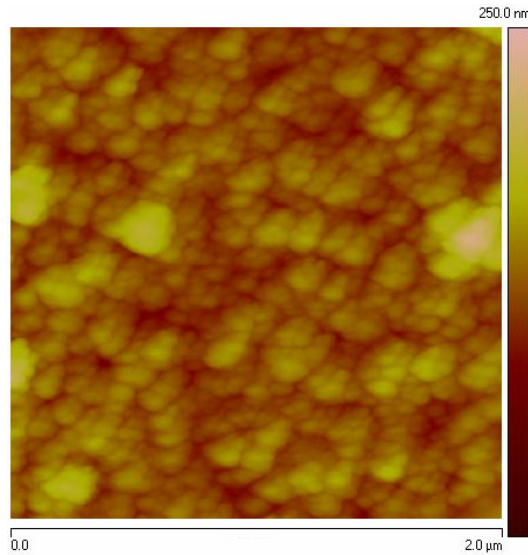
Şekil 3.68 Modifiye KBY'de frekansı 25 Hz ve 25 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

Modifiye KBY'de devreye verilen akımının 25 Hz'lik frekansı değiştirilmeden akım değeri 50 mA değerine çıkarıldığında, üretilen filmin  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.69'da verilmektedir. Filmin yüzeyinde pinhol bulunmamaktadır. Fakat yüzeyde kümeler mevcuttur. Yüzeyde pinhole bulunmaması, değişken manyetik alanın heterojen çekirdekleşmeyi arttırdığı savını desteklemektedir. Şekil 3.70 bu filmin  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  AFM görüntüsüne aittir. Görüntü incelendiğinde, bir önceki filmde

rastlanan yan yana dizilmiş tane yapısının bozulmaya başladığı görülmektedir. Ayrıca oluşumda tanelerin guruplar halinde yüzeyi doldurdukları yapılar da görülmektedir.

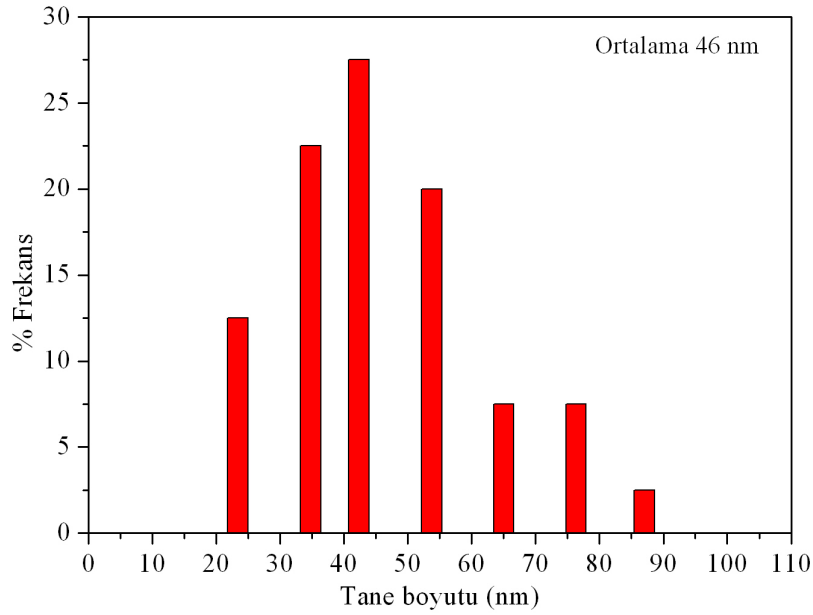


Şekil 3.69 Modifiye KBY’de frekansı 25 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü



Şekil 3.70 Modifiye KBY’de frekansı 25 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü

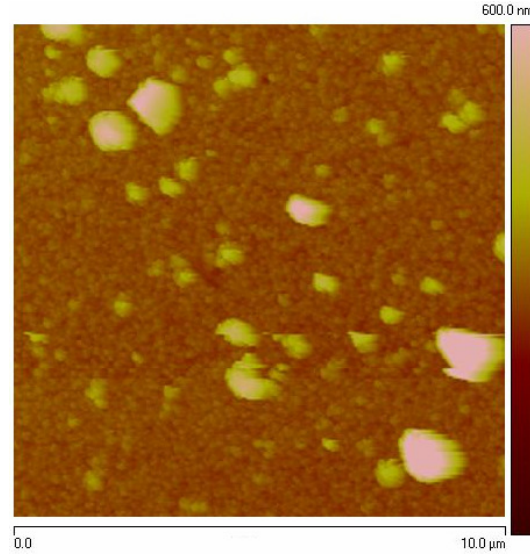
Şekil 3.71, bu filmin Şekil 3.70'teki AFM görüntüsünden elde edilen tane boyut dağılımını göstermektedir. Tanelerin boyu  $46 \pm 16$  nm olarak belirlenmiştir. Bu filmin yasak enerji aralığı 25 Hz ve 25 mA akım değeri altında üretilen filmin yasak enerji aralığından 0.02 eV küçüktür. Bu sonuçlara göre, bobine verilen akımın artırılmasıyla, tanelerin artan büyüklüklerinin yanı sıra kristalit büyüklüklerinin de arttığı düşünülmektedir.



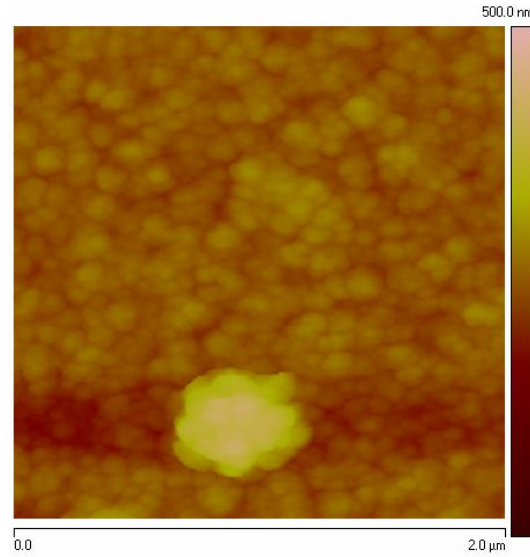
Şekil 3.71 Modifiye KBY'de frekansı 25 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

Modifiye düzeneğe frekansı 25 Hz ve değeri 75 mA olan akım verildiğinde elde edilen CdS ince filminin  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.72'de verilmektedir. Şekil 3.72'deki AFM görüntüsünden, yüzeyde kümeler olduğu görülmektedir. Ayrıca bu filmde de pinhol bulunmamaktadır. Bu sonuçla birlikte, devreye frekansı 25 Hz ve tepe değerleri 25, 50 ve 75 mA olan akım verildiğinde, oluşan değişken manyetik kuvvetin pinhole oluşumuna engel olduğu ve ayrıca heterojen çekirdekleşmeyi arttırdığı söylenebilir. Filmin  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.73 ile verilmektedir.

Yüzeyde düzenli yan yana dizilmiş yapıların tamamen kaybolduğu görülmektedir. Manyetik alan arttıkça düzenli yapı ortadan kaybolmaktadır. Oluşumda ayrıca, tane

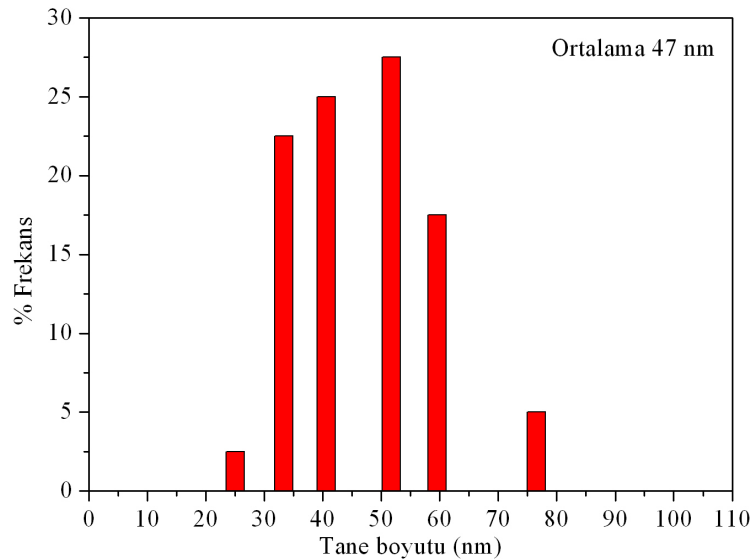


Şekil 3.72 Modifiye KBY’de frekansı 25 Hz ve 75 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 10 μm x 10 μm AFM görüntüsü



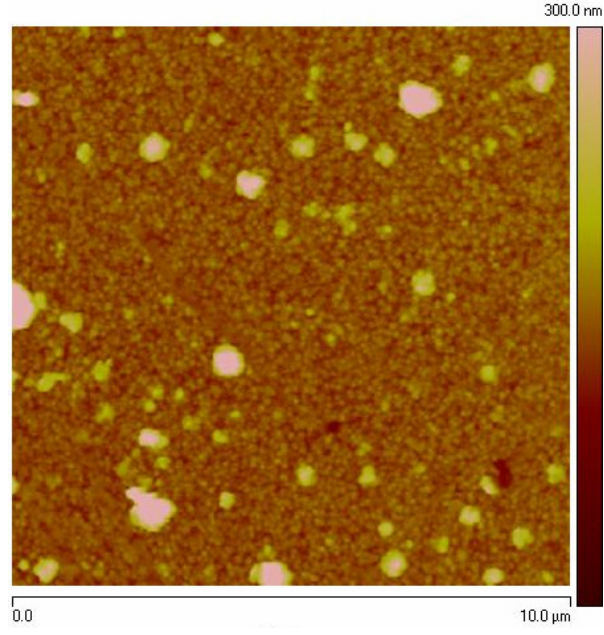
Şekil 3.73 Modifiye KBY’de frekansı 25 Hz ve 75 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 2 μm x 2 μm AFM görüntüsü

guruplarının yüzeyi kapladığı yapı ortaya çıkmıştır. Şekil 3.74 bu ince filmin Şekil 3.73'teki AFM görüntüsünden elde edilen, tane boyut dağılımını göstermektedir. Tanelerin boyu  $47 \pm 12$  nm olarak belirlenmiştir. Modifiye KBY'de akımın 50 mA'dan 75 mA'ya çıkarılması, AFM'den elde edilen tane boyutunu 1 nm ve yasak enerji aralığını da 0.01 eV arttırmıştır. Bu sonuca dayanarak, devreye verilen akımın 50 mA'dan 75 mA'ya çıkarılmasıyla birlikte kristalit büyüklüklerinin azaldığı düşünülmektedir.

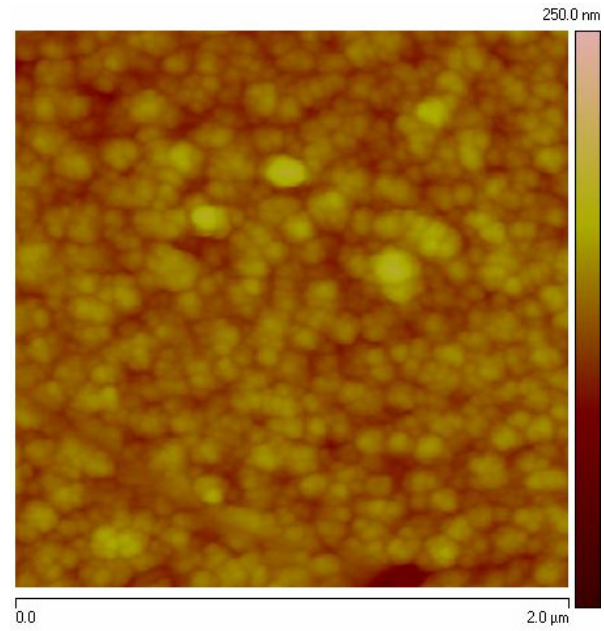


Şekil 3.74 Modifiye KBY'de frekansı 25 Hz ve 75 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

Şekil 3.75 modifiye düzeneğe frekansı 10 Hz ve değeri 50 mA olan akım verildiğinde elde edilen CdS ince filminin  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  AFM görüntüsüne aittir. Şekil 3.75'teki AFM görüntüsünde, film yüzeyinde pinholler olduğu anlaşılmaktadır. Pinhollerin, devreye verilen akımın frekansının 25 Hz'den 10 Hz'ye düşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 3.76'da, bu filmin  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  AFM yüzey görüntüsü verilmektedir. Yüzey incelendiğinde, tanelerin guruplar halinde yüzeyi kapladıkları görülmektedir. Devreye verilen akım değeri 50 mA ve frekansı 25 Hz iken,

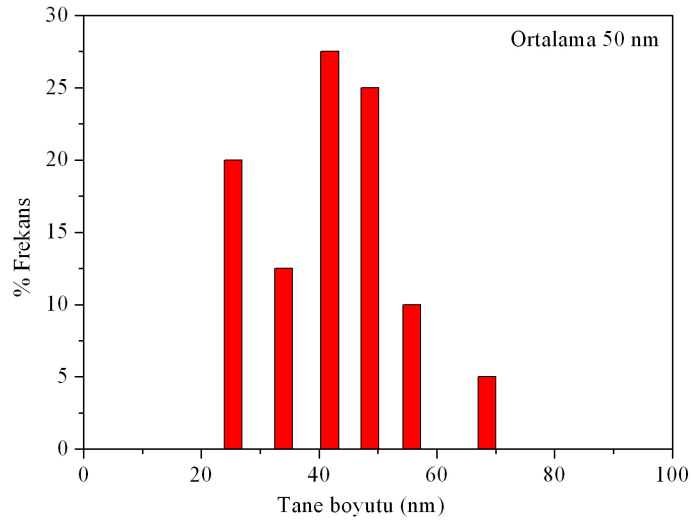


Şekil 3.75 Modifiye KBY’de frekansı 10 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü



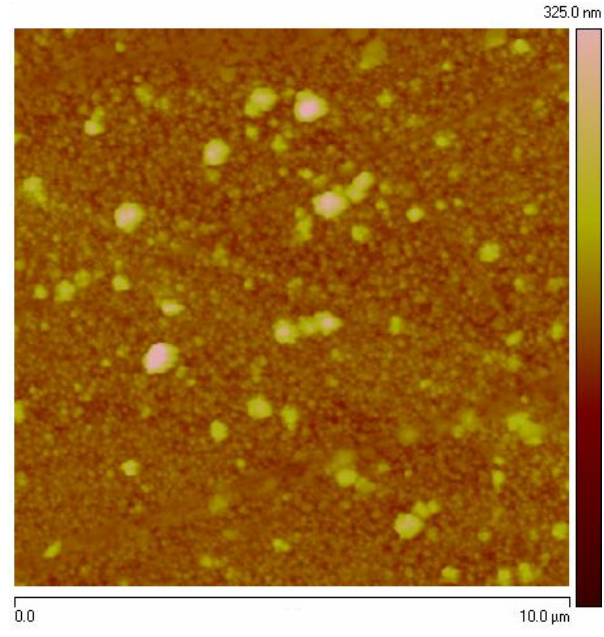
Şekil 3.76 Modifiye KBY’de frekansı 10 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü

elde edilen film yüzeyi ise tane guruplarından ve düzenli dizilmiş tanelerden oluşmaktadır. Şekil 3.77 bu filmin Şekil 3.76'daki AFM görüntüsünden elde edilen tane boyut dağılımını göstermektedir. Tane boyu  $50 \pm 11$  nm olarak belirlenmiştir. Bu tane boyutu, devreye verilen akımın frekansı 25 Hz ve değeri 50 mA iken üretilen filmin ortalama tane boyundan 4 nm kadar daha büyüktür. Taneler, frekansın 10 Hz'ye düşürülmesiyle birlikte büyümüşlerdir. Bu filmin yasak enerji aralığı, modifiye KBY'de 25 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen filmin yasak enerji aralığından 0,02 eV daha yüksektir. Yasak enerji aralığının yükselmesinden dolayı, devreye verilen akımın frekansının 25Hz'den 10 Hz'ye düşürülmesiyle birlikte, kristalit büyüklüklerinin ve heterojen çekirdekleşmenin azaldığı düşünülmektedir.

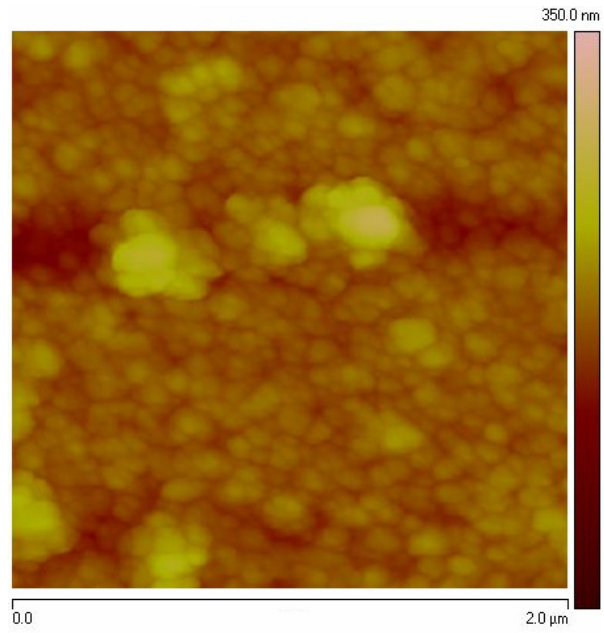


Şekil 3.77 Modifiye KBY'de frekansı 10 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

Modifiye KBY'de devreye frekansı 50 Hz ve 50 mA değerinde akım verildiğinde elde edilen filmin  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.78'de verilmektedir. AFM görüntüsünde, pinhollerin bulunmadığı görülmektedir. Modifiye KBY'de, devreye verilen akımın frekansı 25 Hz ve 50 Hz iken, elde edilen CdS ince filmlerinin yüzeylerinde de pinhol bulunmamaktadır. Şekil 3.79'da filmin  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$

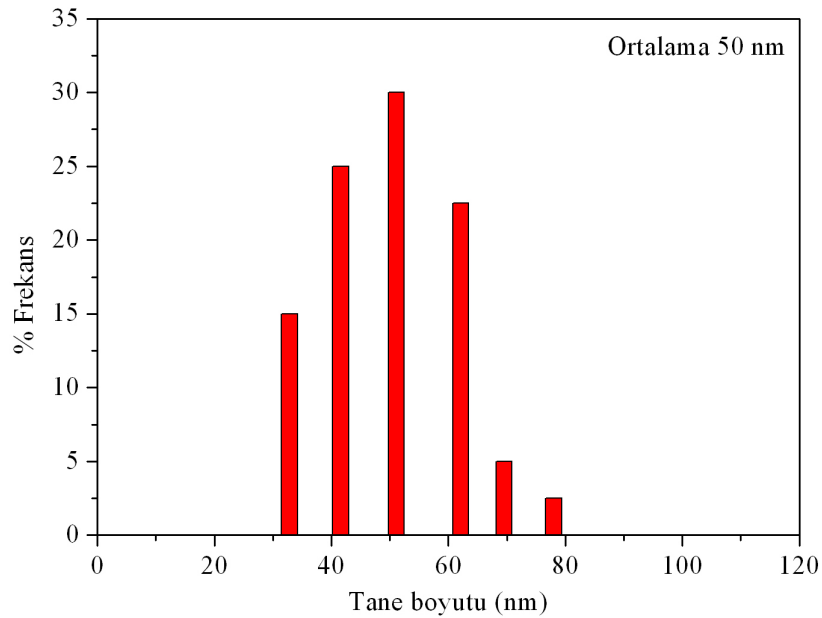


Şekil 3.78 Modifiye KBY’de frekansı 50 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm AFM görüntüsü



Şekil 3.79 Modifiye KBY’de frekansı 50 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü

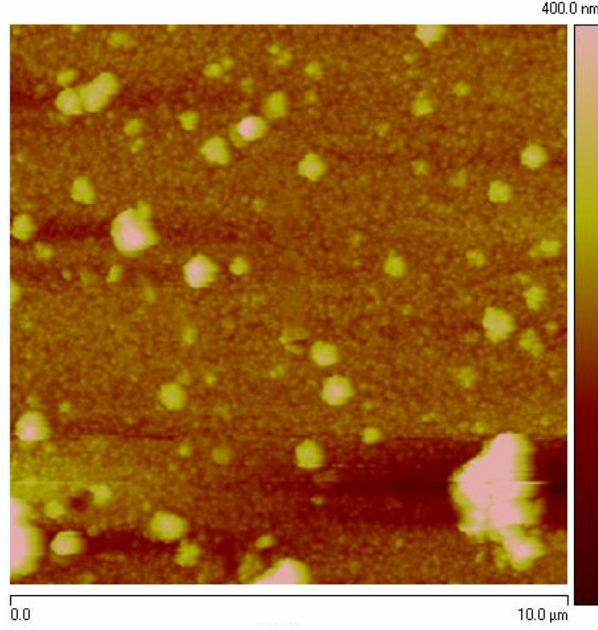
AFM görüntüsü verilmektedir. AFM görüntüsünde, yüzeyde tane guruplarının bulunmadığı görülmektedir. Aynı akım değerinde frekans 25 Hz iken yüzeyde tane guruplarına rastlanmış ve frekans 10 Hz'ye indirildiğinde yüzey tamamen tane guruplarından oluşmuştur. Şekil 3.80 bu filmin Şekil 3.79'daki AFM görüntüsünden elde edilen tane boyut dağılımını göstermektedir. Tanelerin boyu  $50 \pm 12$  nm olarak belirlenmiştir. Tanelerin ortalama boyu, bobine 10 Hz ve 50 mA akım verildiğinde üretilen filmin ortalama tane boyu ile aynıdır. Fakat filmin yasak enerji aralığı, bobine 10 Hz ve 50 mA akım verildiğinde üretilen filmin yasak enerji aralığından 0,01 eV ve 25 Hz ve 50 mA akım verildiğinde üretilen filmin yasak enerji aralığından 0,03 eV daha büyüktür. Bu sonuç, bobine verilen akımın frekansının 50 Hz'ye çıkarılmasıyla birlikte kristalit büyüklüklerinin azaldığını göstermektedir. Modifiye KBY'de en düşük yasak enerji aralığına, devreye 25 Hz frekansında ve 50 mA değerinde akım verildiğinde elde edilen filmde rastlanmıştır.



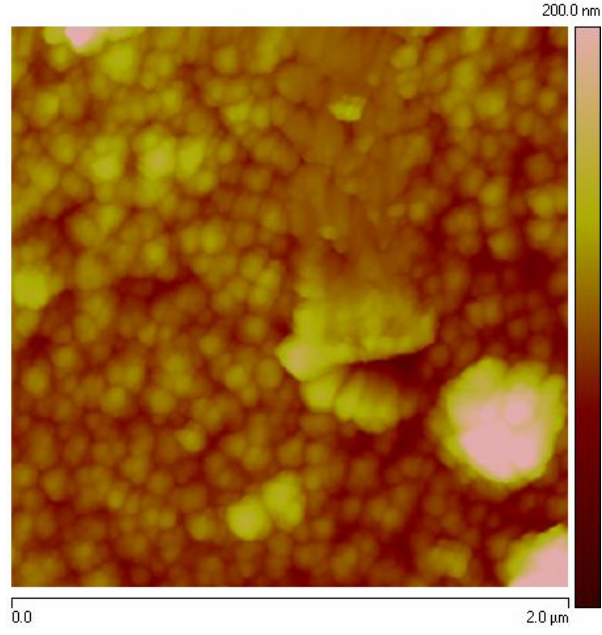
Şekil 3.80 Modifiye KBY'de frekansı 50 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

Dördüncü grupta, modifiye KBY düzeneğinde frekansı 20 Hz olan ve 50 mA akım değeri altında, farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin, AFM görüntüleri incelenecektir.

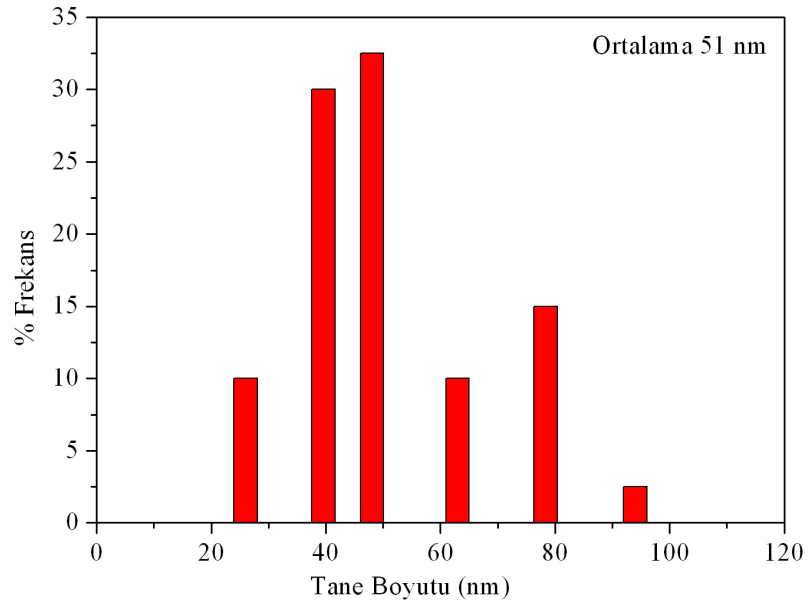
Şekil 3.81 ve 3.82 sırası ile Modifiye KBY’de 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında, reaksiyon başlangıç pH’si 9.65 değerindeyken üretilen CdS ince filminin 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  ve 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  ölçülerindeki AFM görüntülerine aittir. Filmin 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü incelendiğinde, yüzeyde pinhollerin bulunmadığı fakat film yüzeyinde genişliği 2,3  $\mu\text{m}$ ’ye varan kümelerin olduğu görülmektedir. Filmin 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü incelendiğinde tanelerin guruplar oluşturmadan yüzeyi kapladıkları görülmektedir. Şekil 3.82’deki AFM görüntüsünden elde edilen tane boyutu dağılımı Şekil 3.83 ile verilmektedir. Tanelerin boyu  $51\pm 17$  nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.81 Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 9.65 iken üretilen CdS ince filminin 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü

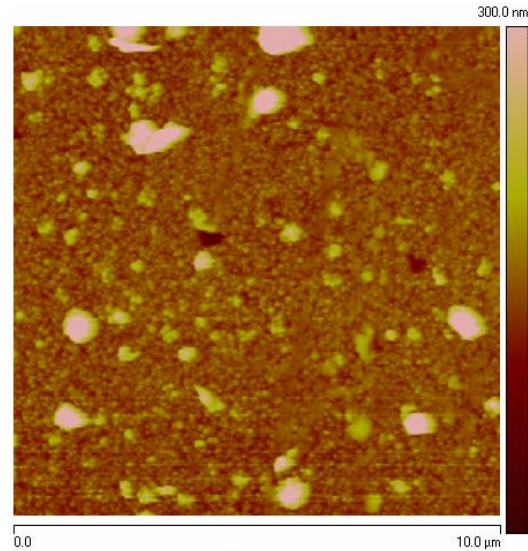


Şekil 3.82 Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.65 iken üretilen CdS ince filminin 2 μm x 2 μm AFM görüntüsü

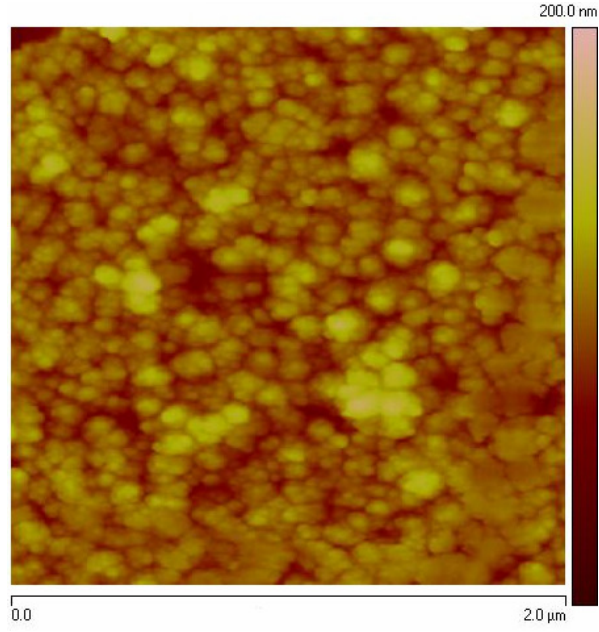


Şekil 3.83 Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.65 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

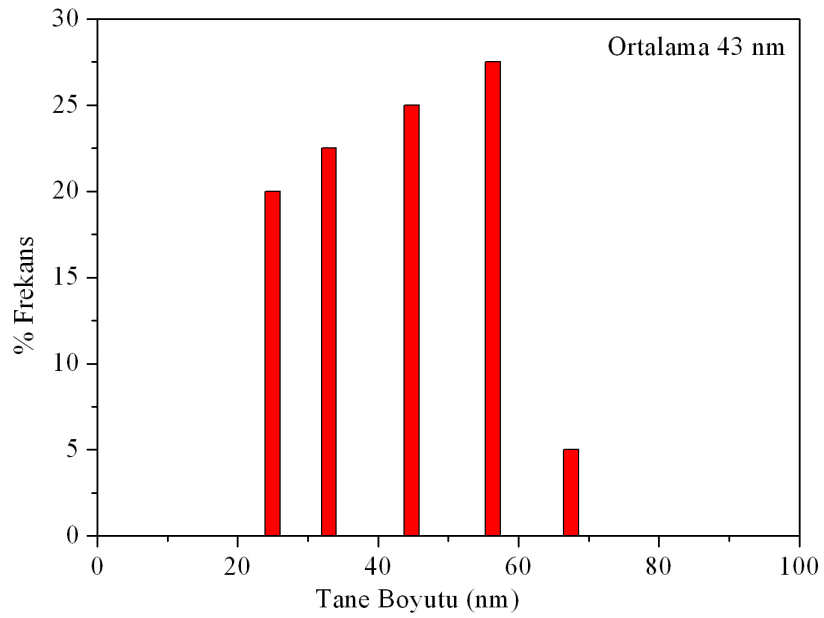
Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.45 iken elde edilen CdS ince filminin 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.84'te verilmektedir. AFM görüntüsünden, film yüzeyinde pinholler olduğu görülmektedir. Bu sonuçtan yola çıkarak, modifiye KBY'de akımın frekansının 25 Hz'in altına düşürülmesiyle, elde edilen filmlerin yüzeyinde pinhol olabileceği düşünülmektedir. Reaksiyon başlangıç pH'si 9.45 iken elde edilen filmin 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.85'te verilmektedir. Yüzeyin 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü incelendiğinde tanelerin oluşturduğu gurupların yüzeyi kapladığı görülmektedir. Şekil 3.86 bu filmin AFM görüntüsünden, elde edilen tane boyutu dağılımını vermektedir. Tanelerin boyu  $43\pm 13$  nm olarak belirlenmiştir. Tanelerin ortalama boyu manyetik alan yokluğunda reaksiyon başlangıç pH değeri 9.33 iken elde edilen filmin ortalama tane boyundan 6 nm daha küçüktür. Ayrıca bu filmin yasak enerji aralığı, reaksiyon başlangıç pH değeri 9.33 iken elde edilen filmin yasak enerji aralığından 0,01 eV daha küçüktür. Bu sonuçlardan, manyetik alan yokluğunda ve yaklaşık aynı pH değerinde üretilen filme göre, manyetik alan altında üretilen filmin tane büyüklüklerinin düşmesine karşın, kristalit büyüklüklerinin arttığı düşünülmektedir.



Şekil 3.84 Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.45 iken üretilen CdS ince filminin 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü

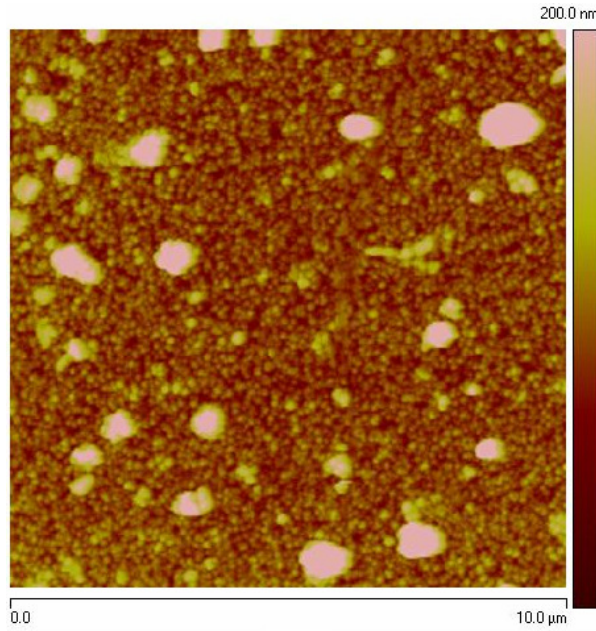


Şekil 3.85 Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.45 iken üretilen CdS ince filminin 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü

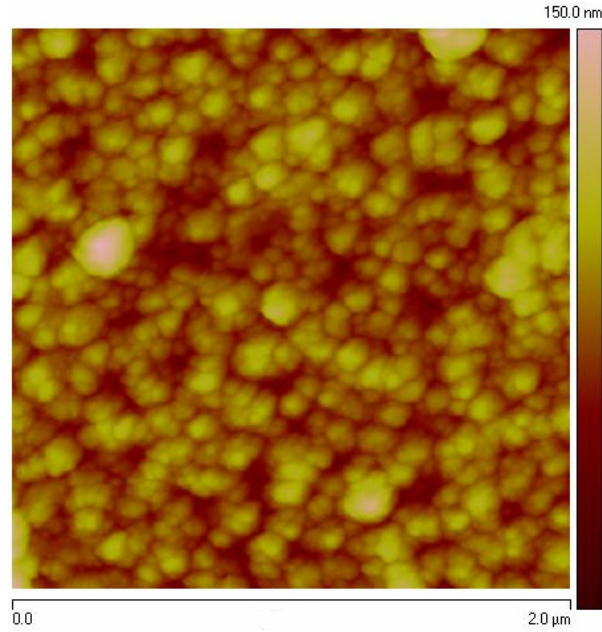


Şekil 3.86 Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.45 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

Modifiye KBY'de devreye verilen akımın frekansı 20 Hz, değeri 50 mA ve reaksiyon başlangıç pH'si 9.25 iken üretilen filmin 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.87 ile verilmektedir. AFM görüntüsü incelendiğinde, pinholelerin bulunmadığı görülmektedir. Bu sonuçla birlikte, modifiye KBY'de pinhollerin oluşmaması için devreye verilen akımın minimum frekansının 20–25 Hz arasında olduğu söylenebilir. Filmin 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.88 ile verilmektedir. AFM görüntüsü incelendiğinde, tane boyutlarının raksiyon başlangıç pH'sinin 9.45'ten 9.25'e düşmesiyle birlikte gözle görülür bir değişikliğe uğramadıkları anlaşılmaktadır. Ayrıca bu filmin yüzeyi de reaksiyon başlangıç pH'si 9.45 değerindeyken üretilen filmde olduğu gibi, tanelerin oluşturduğu guruplardan meydana gelmiştir.

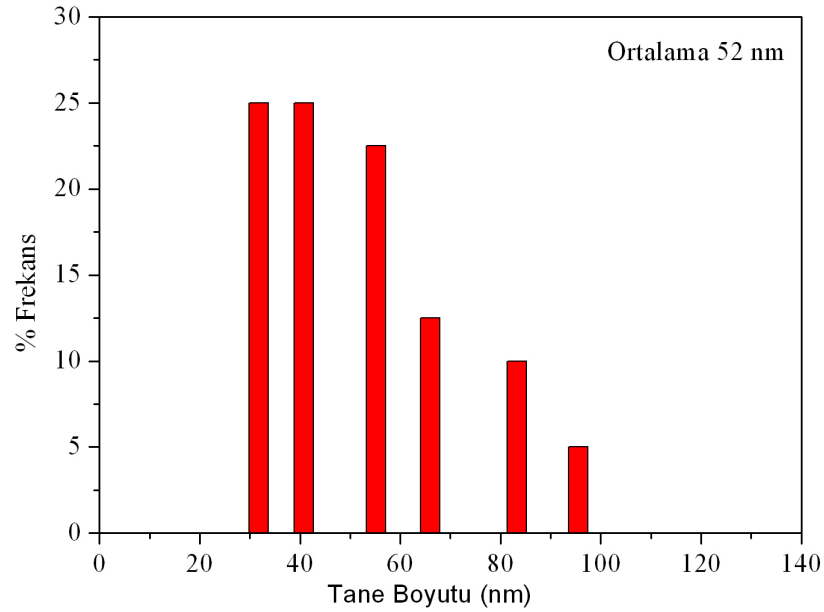


Şekil 3.87 Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.25 iken üretilen CdS ince filminin 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü



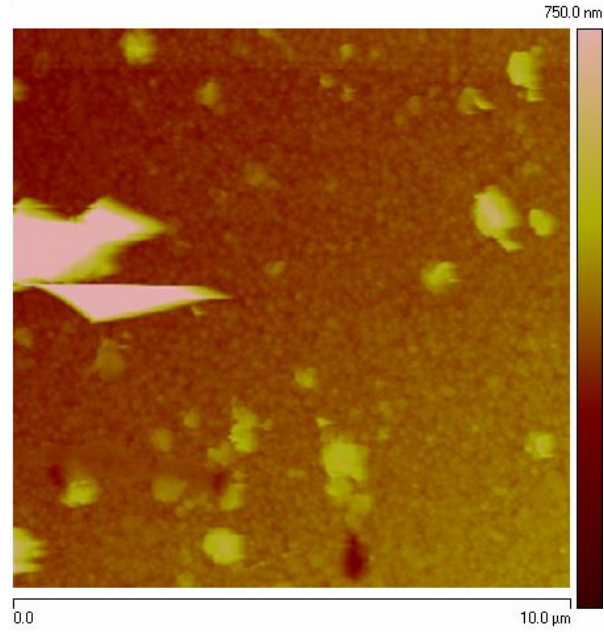
Şekil 3.88 Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 9.25 iken üretilen CdS ince filminin 2 μm x 2 μm AFM görüntüsü

Şekil 3.89, frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 9,25 iken üretilen CdS ince filminin Şekil 3.88’deki AFM görüntüsünden elde edilen tane boyutu dağılımını vermektedir. Tanelerin boyu  $52 \pm 19$  nm olarak belirlenmiştir. Bu değer, aynı grupta reaksiyon başlangıç pH’si 9.45 iken üretilen filmin ortalama tane boyutundan 9 nm daha büyüktür. Reaksiyon başlangıç pH’si 9.45 iken üretilen filmin yasak enerji aralığı 2,44 eV olarak belirlenmişken bu filmin yasak enerji aralığı ise 2,45 eV olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlardan, reaksiyon başlangıç pH’sinin 9.45’ten 9.25’e düşürülmesiyle birlikte tanelerin artan büyüklüklerine karşın kristalit büyüklüklerinin azaldığı düşünülmektedir.

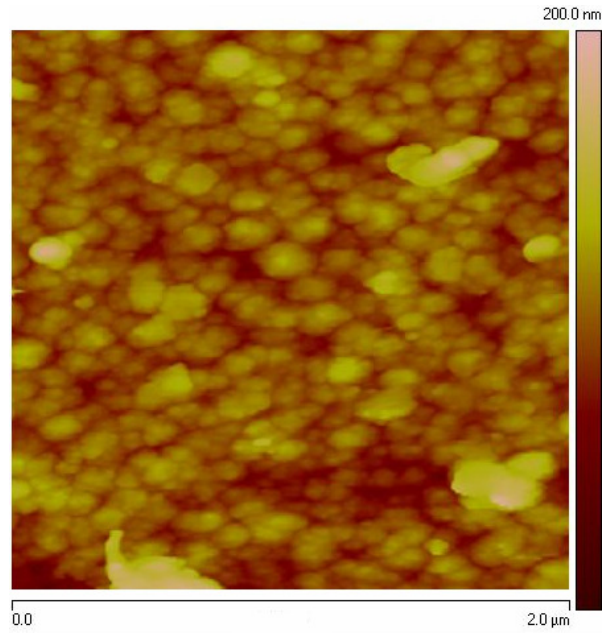


Şekil 3.89 Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 9.25 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında, reaksiyonun başlangıç pH’si 9.05 değerindeyken elde edilen CdS ince filminin  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.90 ile verilmektedir. Şekil 3.90’daki AFM görüntüsünde, filmin yüzeyinde pinholelerin bulunduğu görülmektedir. Pinholler, reaksiyonda homojen çekirdekleşmeye işaret etmektedir. Ayrıca Şekil 3.90’daki AFM görüntüsünde, filmin yüzeyinde genişliği yaklaşık  $3,8\ \mu\text{m}$ ’ye varan yapılara rastlanmaktadır. Filmin Şekil 3.91 ile verilen  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  AFM görüntüsü incelendiğinde küçük tanelerin bir araya gelerek oluşturduğu gurupların yüzeyi kapladıkları görülmektedir. Bu biçimdeki oluşuma, manyetik alan yokken, reaksiyon başlangıç pH’si 10’un üzerindeki değerlerde üretilen film yüzeylerinde de rastlanmıştır.

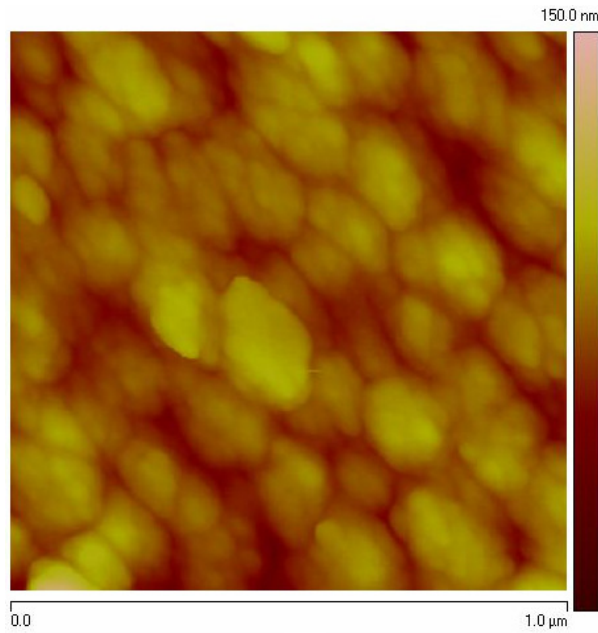


Şekil 3.90 Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.05 iken üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm AFM görüntüsü

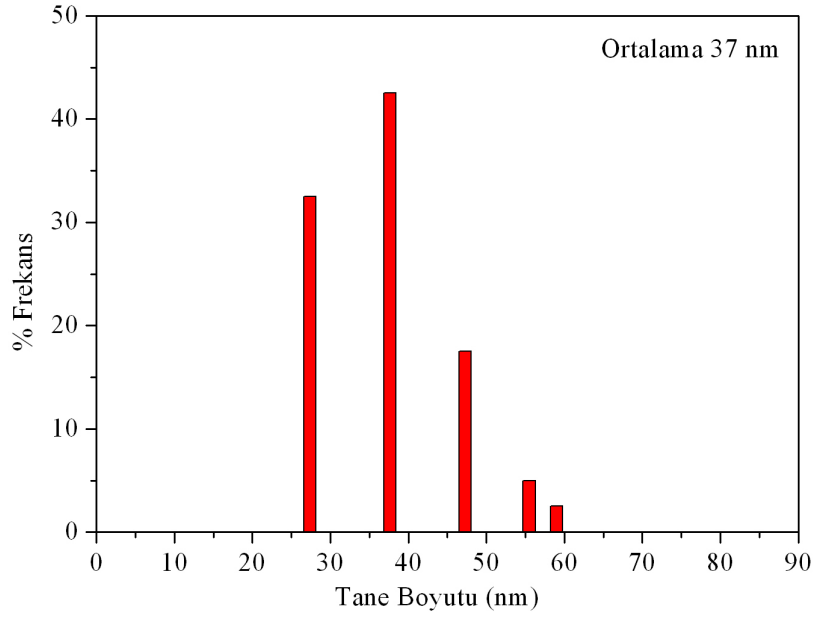


Şekil 3.91 Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.05 iken üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü

Şekil 3.92 ile modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında, reaksiyonun başlangıç pH'si 9.05 değerindeyken elde edilen CdS ince filminin 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü verilmektedir. Filmi meydana getiren tane gurupları belirgin bir şekilde görülmektedir. Şekil 3.93 ile bu filmin Şekil 3.92'teki AFM görüntüsünden elde edilen tane boyut dağılımı verilmektedir. Tanelerin boyu  $37\pm 9$  nm olarak belirlenmiştir. Bu filmin ortalama tane boyu, bir önceki reaksiyon başlangıç pH'si 9.25 iken üretilen filmin ortalama tane boyundan 15 nm daha küçük ve yasak enerji aralığı ise 0,02 eV daha büyüktür. Bu sonuçlara göre, reaksiyon başlangıç pH değerinin 9.25'ten 9.05'e düşürülmesiyle birlikte, tane büyüklükleri ve kristalit büyüklükleri küçülmüştür.

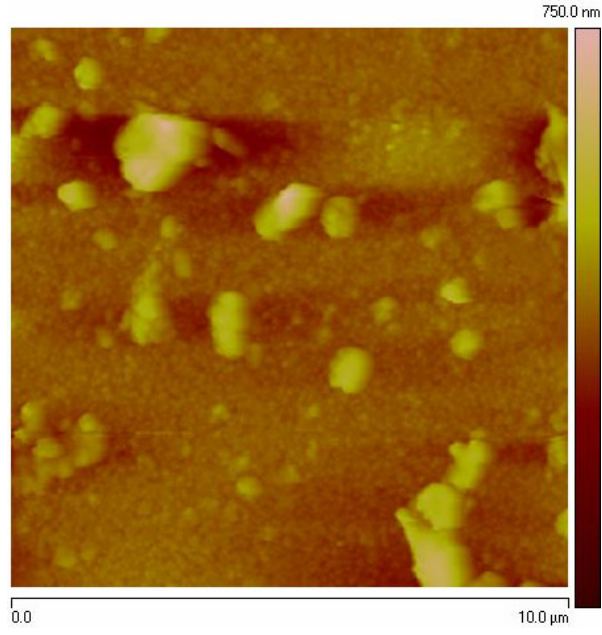


Şekil 3.92 Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.05 iken üretilen CdS ince filminin 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü

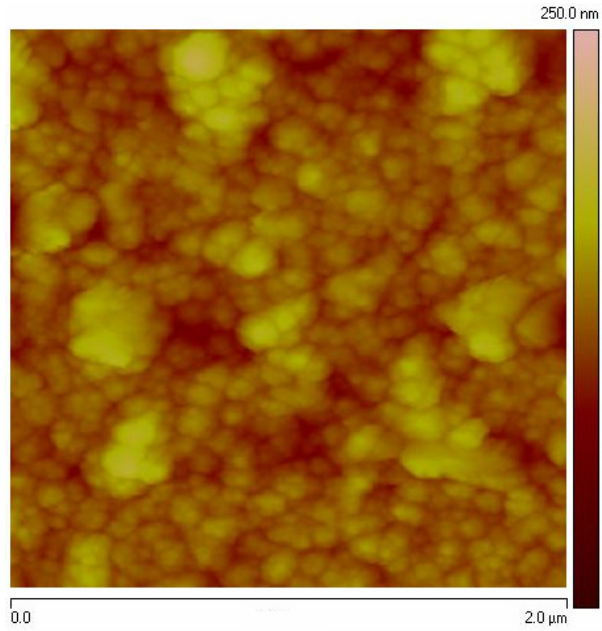


Şekil 3.93 Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 9.05 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

Şekil 3.94 ile Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında, reaksiyon pH'si 8.93 iken elde edilen CdS ince filminin 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü verilmektedir. Yüzeide, bir önceki, reaksiyon başlangıç pH'si 9.05 iken üretilen filmde de görülen ve büyüklüğü 2,4  $\mu\text{m}$  olan yapılara rastlanmaktadır. Bir önceki filmde farklı olarak bu yapıların sayısı artmıştır. Ayrıca Şekil 3.94'teki AFM görüntüsünden bu film yüzeyinde pinhollerin olmadığı anlaşılmaktadır. Şekil 3.95'te bu filmin 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü verilmektedir. Görüntü incelendiğinde, tanelerin oluşturduğu gurupların yüzeyi kapladıkları görülmektedir.

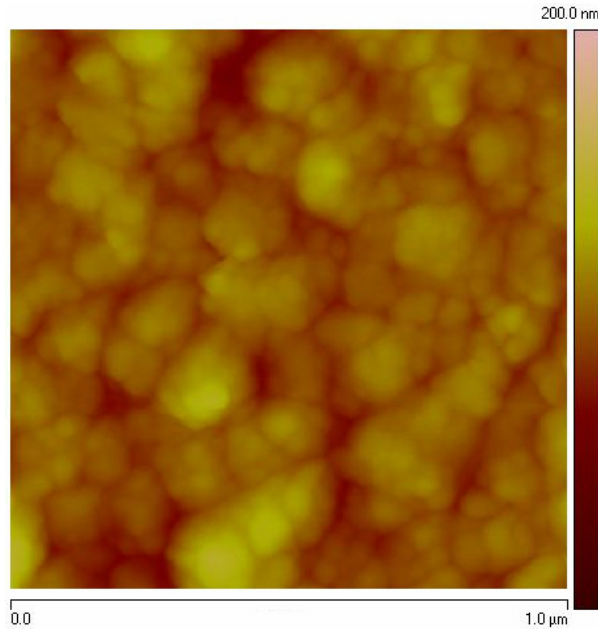


Şekil 3.94 Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 8.93 iken üretilen CdS ince filminin 10 µm x 10 µm AFM görüntüsü

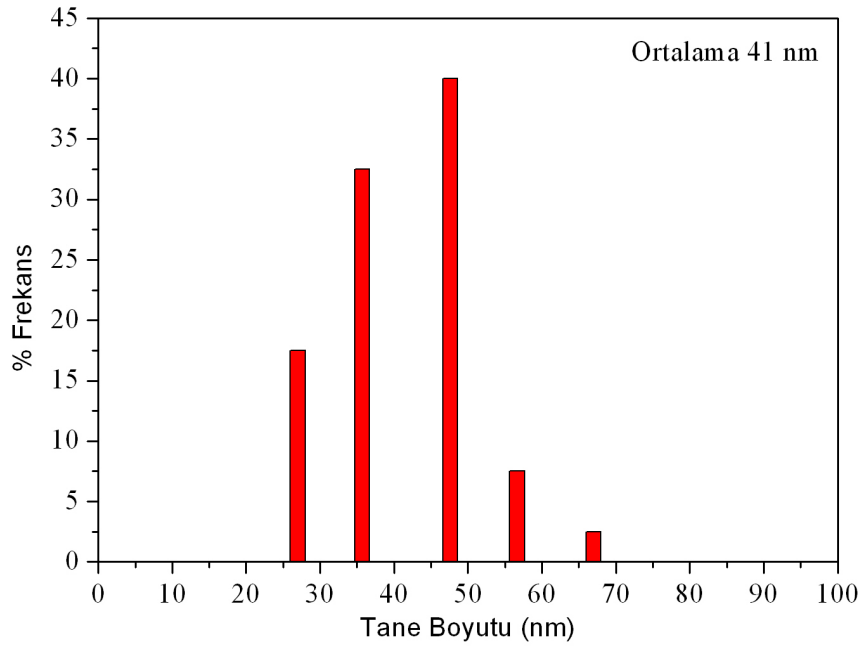


Şekil 3.95 Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 8.93 iken üretilen CdS ince filminin 2 µm x 2 µm AFM görüntüsü

Modifiye KBY’de, frekans 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında, reaksiyon pH’si 8,93 iken elde edilen CdS ince filminin 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.96’da verilmektedir. Şekil 3.96’daki AFM görüntüsü incelendiğinde, yüzeyde gurup oluşturmada yüzeye tutunan tanelerin de oldukları görülmektedir. Reaksiyon başlangıç pH’si 8.93 iken üretilen bu ince filmin Şekil 3.96’daki AFM görüntüsünden elde edilen tane boyut dağılımı Şekil 3.97’de verilmektedir. Tanelerin boyu  $41 \pm 10$  nm olarak belirlenmiştir. Bu değer çözelti başlangıç pH’si 9.05 iken üretilen filmin ortalama tane boyutundan 4 nm daha büyüktür. pH değerinin 9.05’ten 8.93’e düşürülmesiyle birlikte tanelerin yanal genişlikleri artmıştır. Bu filmin yasak enerji aralığı ise reaksiyon başlangıç pH değeri 9.05 iken üretilen filmin yasak enerji aralığından 0,03 eV daha küçüktür. Bu sonuçlara göre, reaksiyon başlangıç pH’sinin 9.05’den 8.93 değerine düşürülmesiyle birlikte, oluşan filmin tanelerinin artan büyüklüklerinin yanı sıra, kristalit büyüklüklerinin de arttığı düşünülmektedir.

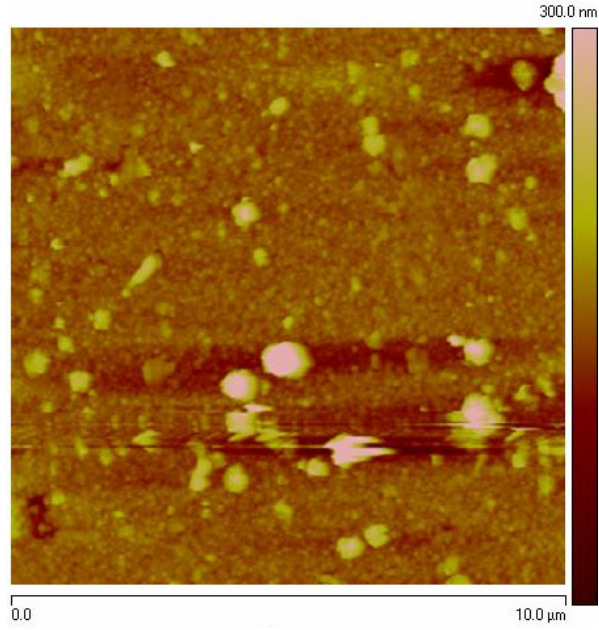


Şekil 3.96 Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 8.93 iken üretilen CdS ince filminin 1 $\mu\text{m}$  x 1 $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü

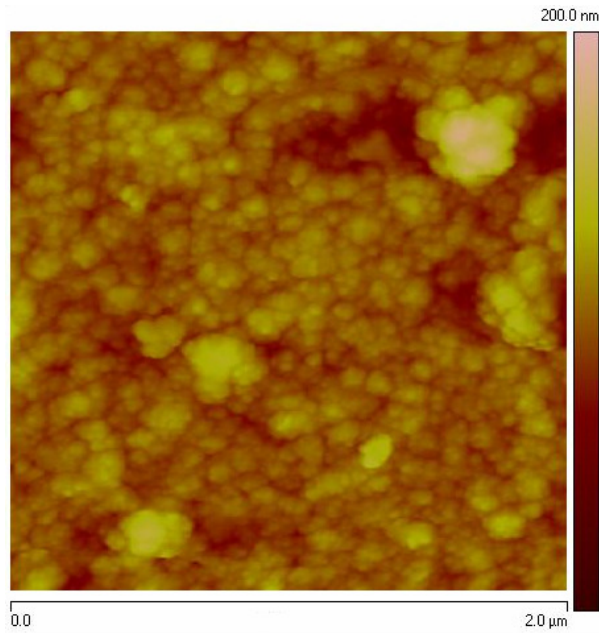


Şekil 3.97 Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 8.93 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

Reaksiyon başlangıç pH’si 8.45 iken, modifiye KBY’de 20Hz ve 50mA akım değeri altında üretilen ince filmin  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.98 ile verilmektedir. Şekil 3.98’deki AFM görüntüsünde, yüzeyde kümelerin bulunduğu ve pinhollerin oluşmadığı görülmektedir. Reaksiyon başlangıç pH’si 8.45 iken üretilen filmin  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  AFM görüntüsü Şekil 3.99 ile verilmektedir. Şekil 3.99’daki görüntüde, yüzeyin tane guruplarından oluştuğu görülmektedir. Modifiye KBY’de 20 Hz frekans ve 50 mA akım değeri altında, reaksiyon başlangıç pH’si 9.65 değerindeyken üretilen film hariç, üretilen diğer bütün filmlerde tanelerin guruplar oluşturarak yüzeyi kapladıkları görülmüştür.

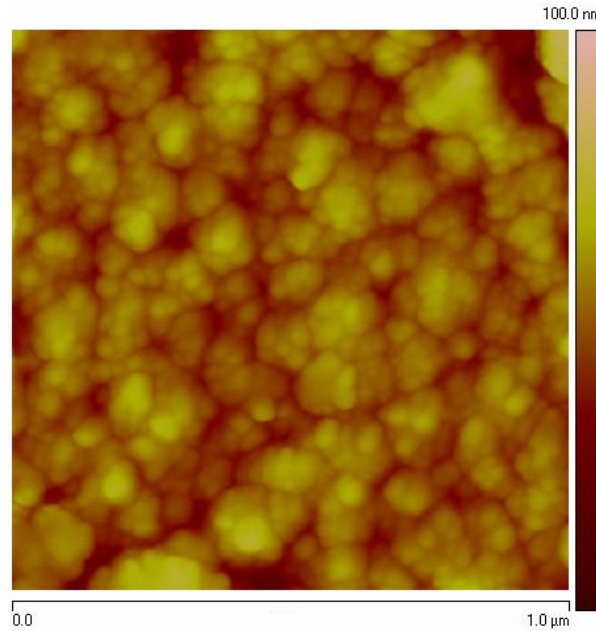


Şekil 3.98 Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 8.45 iken üretilen CdS ince filminin 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü

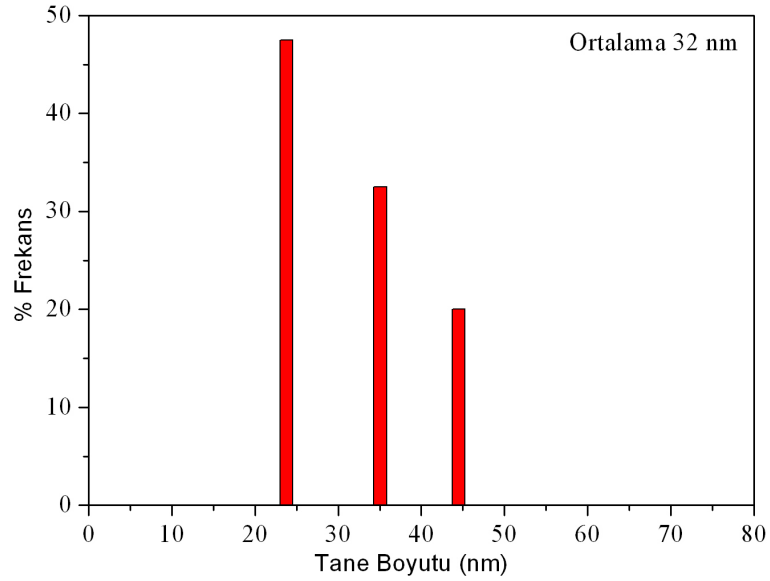


Şekil 3.99 Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 8.45 iken üretilen CdS ince filminin 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü

Reaksiyon başlangıç pH'si 8.45 iken, modifiye KBY'de 20Hz ve 50mA akım değeri altında üretilen CdS ince filminin yüzeyindeki guruplu bu yapı, Şekil 3.100 ile verilen filmin 1  $\mu\text{m}$  x 1  $\mu\text{m}$  AFM görüntüsünde açıkça görülmektedir. Tanelerin guruplar halinde yüzeyi oluşturmasının, değişken manyetik kuvvetin zıt yüklü iyonları sıra ile alt taban yüzeyine itmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 3.101, bu filmin Şekil 3.100'deki AFM görüntüsünden elde edilen tane boyut dağılımını göstermektedir. Tanelerin boyu  $32\pm 9$  nm olarak belirlenmiştir. Ayrıca tane boyutları 27 nm ile 45 nm arasında değişmiştir. Filmin ortalama tane boyu reaksiyon başlangıç pH'si 8.93 iken üretilen filmin ortalama tane boyundan 9 nm daha küçüktür. Bu filmin, yasak enerji aralığı ise reaksiyon başlangıç pH'si 8.93 iken üretilen filmin yasak enerji aralığından 0,04 eV daha büyüktür. Bu sonuçlara göre, reaksiyon başladığında pH değerinin 8.93'ten 8.45 değerine düşürülmesi, tane boyutlarını küçültmüştür. Ayrıca yasak enerji aralıklarından yola çıkarak, reaksiyon başlangıç pH'sinin 8.93'ten 8.45'e düşürülmesiyle kristalit büyüklüklerinin de küçüldüğü düşünülmektedir.



Şekil 3.100 Modifiye KBY'de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH'si 8.45 iken üretilen CdS ince filminin 1 $\mu\text{m}$  x 1 $\mu\text{m}$  AFM görüntüsü



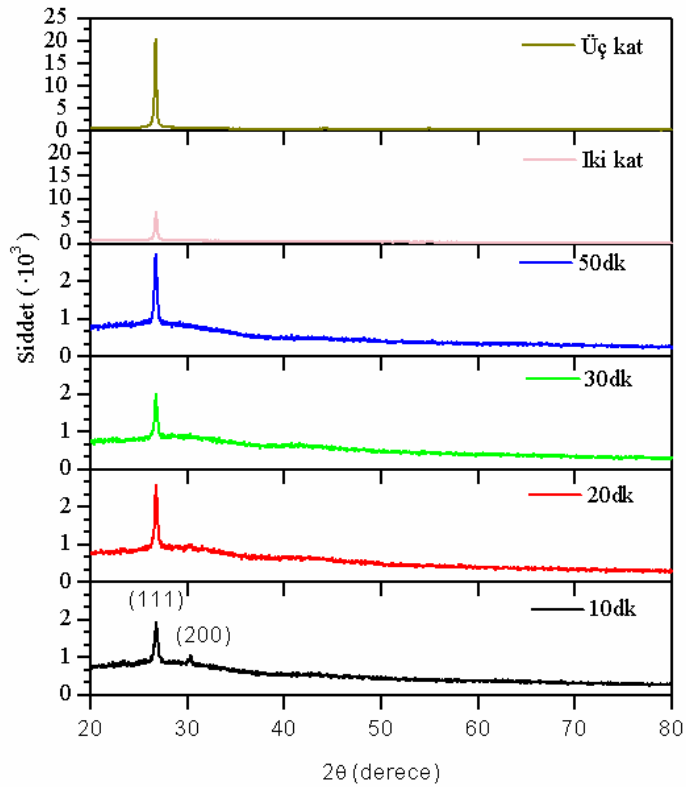
Şekil 3.101 Modifiye KBY’de frekansı 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında reaksiyon başlangıç pH’si 8.45 iken üretilen CdS ince filminin tane boyut dağılımı

### 3.6 Elde Edilen CdS İnce Filmlerinin XRD Sonuçları

Elde edilen CdS ince filmlerinin XRD grafikleri, Bruker D8 Advance X-ray Diffractometer cihazı ile çekilmiştir. Debye-Scherrer formülü kullanılarak tanelerin boyutları hesaplanmıştır.

İlk olarak, birinci grupta farklı deney süreleri ve birden fazla üst üste üretilen CdS ince filmlerinin XRD sonuçları incelenecektir. Şekil 3.102’de 10dk, 20dk, 30dk, 50dk’de ve aynı taban üzerine iki ve üç defa üretilen CdS ince filmlerinin XRD sonuçları verilmektedir. XRD sonuçlarına göre bütün filmlerin kristal yapısı kübiktir. Bu filmler içinde, 10 dk ve 20 dk’de üretilen filmlerde,  $2\theta = 26.7^\circ$ ’de (111) düzlemlerine ait pikler ve  $2\theta = 30.3^\circ$ ’de (200) düzlemlerine ait pikler bulunmaktadır. 20 dk’den daha uzun sürelerde üretilen diğer bütün filmlerde (200) düzlemine ait pikler bulunmamaktadır. Aynı taban üzerine iki ve üç defa üretilen filmlerin (111) düzlemine ait pik şiddetleri süreye bağlı olarak üretilen filmlerin (111) düzlemine ait pik şiddetlerine göre yüksektir. 50 dk’de üretilen filmin (111) düzlemine ait pik şiddetinin

maksimum değeri 2744 iken, aynı taban üzerine iki defa üretilen filmin maksimum değeri 7171 ve aynı taban üzerine üç defa üretilen filmin maksimum değeri 20650 dir. Bu filmlere ait, XRD cihazından elde edilen kristalit büyüklükleri Tablo 3.8 ile verilmektedir. Deney süresi 30 dk olana kadar kristalit büyüklüğü artmış ve süre 50 dk'ye çıkarıldığında kristalit büyüklüğü tekrar küçülmüştür. Tablo 3.8'deki verilere göre, heterojen çekirdeklenme, deney süresi 30 dk iken en yüksek değerine ulaşmıştır. Ayrıca deney süresi 30 dk'yi geçtikten sonra heterojen çekirdeklenme tekrar azalmıştır. Alt taban olarak CdS kullanılması kristalit büyüklüğünü küçültmüştür. Buna, CdS ile camın aynı pH değerindeki zeta potansiyellerinin farklı olmasının neden olduğu düşünülmektedir.

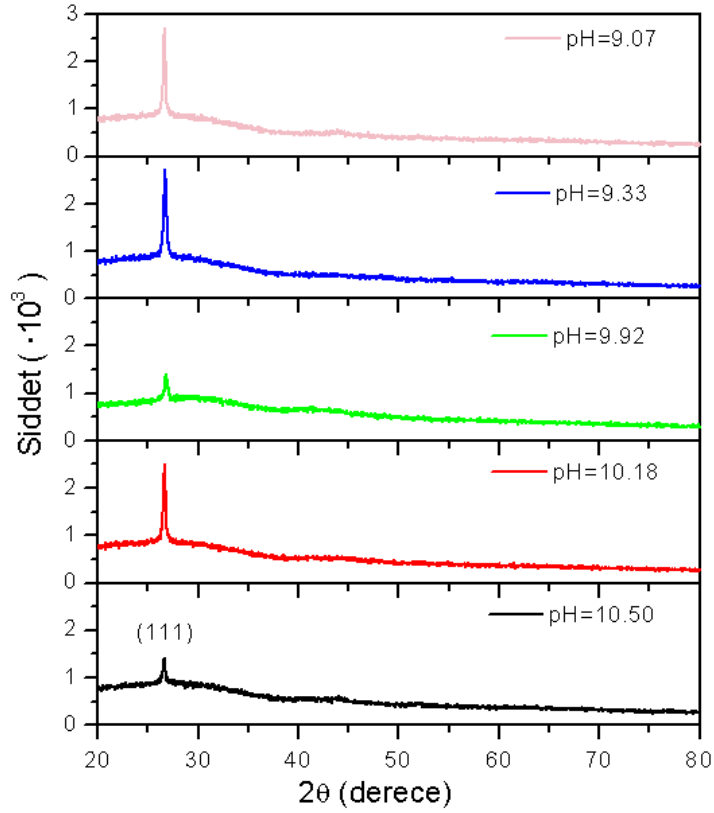


Şekil 3.102 Farklı sürelerde ve birden fazla üst üste üretilen CdS ince filmlerinin XRD sonuçları

Tablo 3.8 Farklı sürelerde ve aynı taban üzerine iki ve üç defa üretilen CdS ince filmlerinin XRD cihazından elde edilen kristalit büyüklükleri

<b>Deney süresi</b>	10 dk	20 dk	30 dk	50 dk	İki kat	Üç kat
<b>Kristalit boyutu (nm)</b>	8,16	12,40	13,10	8,14	8,13	8,50

Farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde elde edilen CdS ince filmlerin XRD sonuçları Şekil 3.103 ile verilmektedir. XRD sonuçlarına göre bütün filmler kübik yapıdadır. Reaksiyon başlangıç pH'si 10.50, 10.18, 9.92, 9.33 ve 9.07 değerindeyken üretilen filmler,  $2\theta$  açısı sırası ile  $26.6^\circ$ ,  $26.6^\circ$ ,  $26.8^\circ$ ,  $26.7^\circ$  ve  $26.6^\circ$ 'de (111) düzlemine ait pikler vermişlerdir. En yüksek pik şiddetine reaksiyon başlangıç pH'si 9.33 iken elde edilen filmde 2744 olarak rastlanmıştır. Farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde elde edilen CdS ince filmlerinin XRD cihazından elde edilen kristalit büyüklükleri Tablo 3.9'da verilmektedir. Tablo 3.9'daki verilere göre, reaksiyon başlangıç pH'si 10.18 değerindeyken elde edilen filmin kristalit büyüklükleri diğer filmlerin kristalit büyüklüklerinden daha fazladır. Ayrıca Tablo 3.9'daki verilere göre, reaksiyon başlangıcında, pH değerinin 10.18 değerine kadar artırılması, heterojen reaksiyonu arttırmaktadır. Fakat reaksiyon başlangıcında pH değeri 10.50'ye ayarlandığında heterojen tepkime minimum olmuştur.



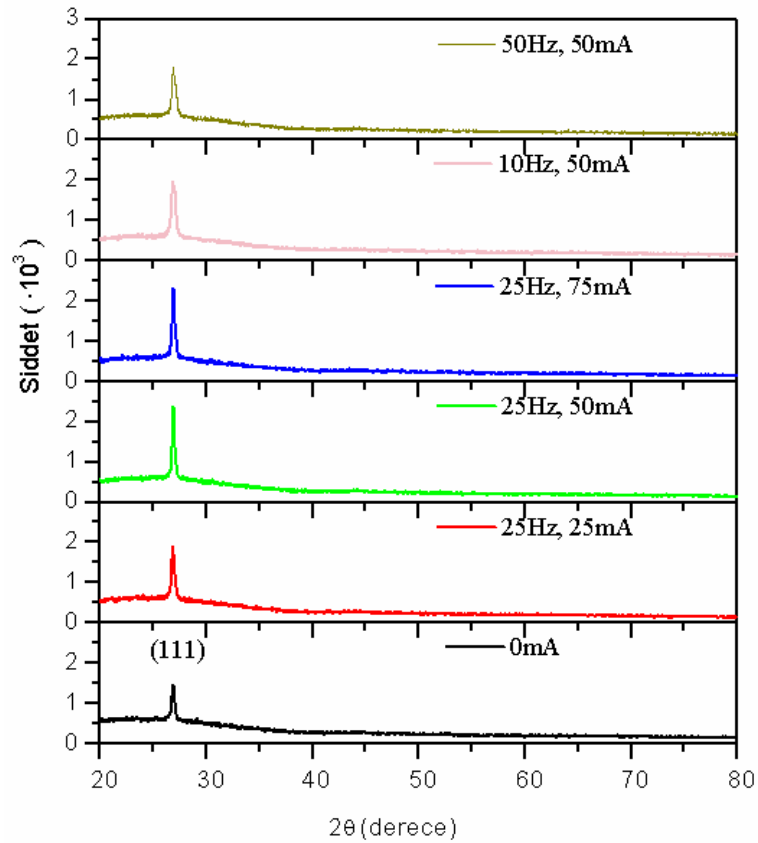
Şekil 3.103 Farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde elde edilen CdS ince filmlerinin XRD sonuçları

Tablo 3.9 Farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin XRD cihazından elde edilen kristalit büyüklükleri

pH	10.50	10.18	9.92	9.33	9.07
Kristalit boyutu (nm)	8,17	9,43	8,81	8,79	8,38

Şekil 3.104, modifiye KBY’de reaksiyon başlangıç pH’si  $9.10 \pm 0.10$  iken, farklı akım ve frekans değerlerinde elde edilen CdS ince filmlerinin XRD sonuçlarını göstermektedir. XRD sonuçlarına göre, bütün filmler kübik yapıdadırlar ve  $2\theta = 26.9^\circ$  değerinde (111) düzlemine ait pik vermişlerdir. Şekil 3.104’teki grafiklere göre, modifiye KBY’de bütün frekans ve akım değerleri altında üretilen filmlerin pik

şiddetleri, manyetik alan yokluğunda üretilen filmin pik şiddetinden daha büyüktürler. Manyetik alan yokken üretilen CdS ince filminin (111) düzlemine ait pik şiddetinin maksimumu 1456 iken, şiddetin en yüksek olduğu 25Hz, 50mA akım altında üretilen filmde, şiddetin maksimumu 2379 olmuştur. Farklı frekans ve akım değerleri altında modifiye KBY ile elde edilen filmlerin XRD cihazından elde edilen kristalit büyüklükleri Tablo 3.10 ile verilmektedir. En büyük kristalit büyüklüğüne, 25 Hz frekans ve 50 mA akım değeri altında Modifiye KBY ile üretilen filmde rastlanmıştır. Tablo 3.10'daki verilere göre, modifiye KBY'de devreye verilen akımın frekansı 25 Hz iken heterojen çekirdeklenme artmıştır.

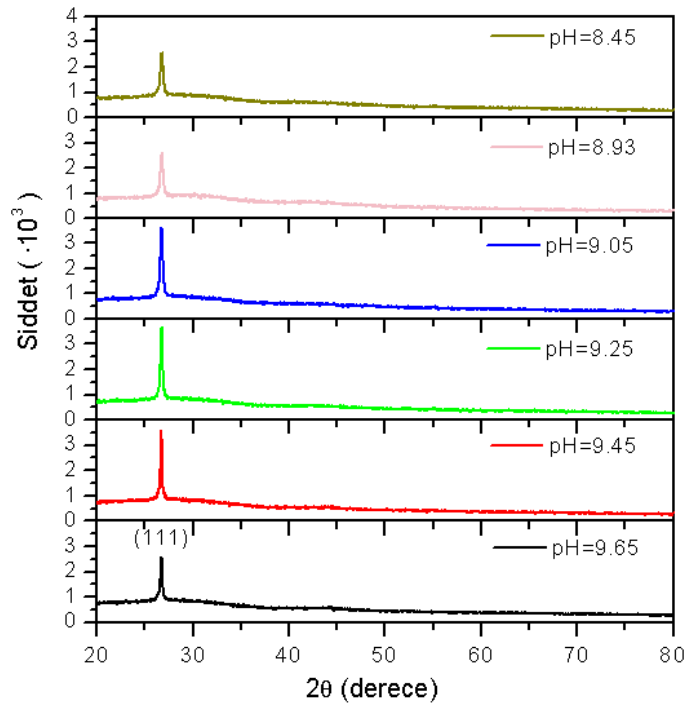


Şekil 3.104 Farklı frekans ve akım değeri altında modifiye KBY ile elde edilen CdS ince filmlerinin XRD sonuçları

Tablo 3.10 Modifiye KBY’de farklı frekans ve akım değerleri altında üretilen CdS ince filmlerinin XRD cihazından elde edilen kristalit büyüklükleri

Frekans	0	25Hz	25Hz	25Hz	10Hz	50Hz
Akım	0	25mA	50mA	75mA	50mA	50mA
Kristalit boyutu (nm)	13,47	14,50	16,34	14,96	11,84	11,79

Şekil 3.105’te modifiye KBY düzeneğinde, 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında, farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde elde edilen filmlerin XRD sonuçları verilmektedir. XRD sonuçlarına göre bütün filmler kübik yapıdadır. Ayrıca bütün filmler  $2\theta = 26.7^\circ$ ’de pik vermişlerdir. En yüksek şiddet değeri 3685’e reaksiyon başlangıç pH’si 9.25 iken üretilen filmde rastlanmıştır. En düşük şiddete ise reaksiyon başlangıç pH’si 8.45 iken elde edilen filmde 2584 olarak rastlanmıştır.



Şekil 3.105 Modifiye KBY’de 20Hz, 50mA akım değeri altında farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde elde edilen CdS ince filmlerinin XRD sonuçları

Modifiye KBY düzeneği ile 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen filmlerin, XRD cihazından elde edilen kristalit büyüklükleri Tablo 3.11 ile verilmektedir. Tablo 3.11’de, kristalit büyüklüğü en yüksek değerdeki filme, reaksiyon başlangıç pH’si 9.45 iken elde edilen CdS ince filminde rastlanmıştır. Bu kristalit büyüklüğü de 20,85 nm’dir. Heterojen çekirdeklenmenin homojen çekirdeklenmeye, bu filmi üretirken en baskın olduğu düşünülmektedir. Çünkü 20,85 nm kristalit büyüklüğü, üretilen bütün CdS ince filmleri içinde kristalit büyüklüğü olarak en yüksek değerdir.

Tablo 3.11 Modifiye KBY’de 20 Hz frekans ve 50 mA akım değeri altında farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen filmlerin XRD cihazından elde edilen kristalit büyüklükleri

<b>pH</b>	9.65	9.45	9.25	9.05	8.93	8.45
<b>Kristalit boyutu (nm)</b>	19,20	20,85	15,51	15,99	17,16	14,70

## BÖLÜM 4

### KBY İLE CdS/PbS EKLEMİ ÜRETİLMESİ VE İNCELENMESİ

#### 4.1 KBY ile CdS/PbS Üretilmesi

CdS/PbS eklemi iki farklı grupta üretildi. Her iki grupta cam taban yerine ITO (indiyum kalay oksit) kaplı camlar kullanıldı. ITO kaplı cam taban üzerine önce CdS ve ardından PbS üretildi. ITO kaplı cam taban alkol ve ardından deiyonize su ile temizlendikten sonra üzerine CdS üretildi. PbS kaplanmadan önce, CdS kaplı alt taban da önce alkol ve ardından deiyonize su ile yıkandı.

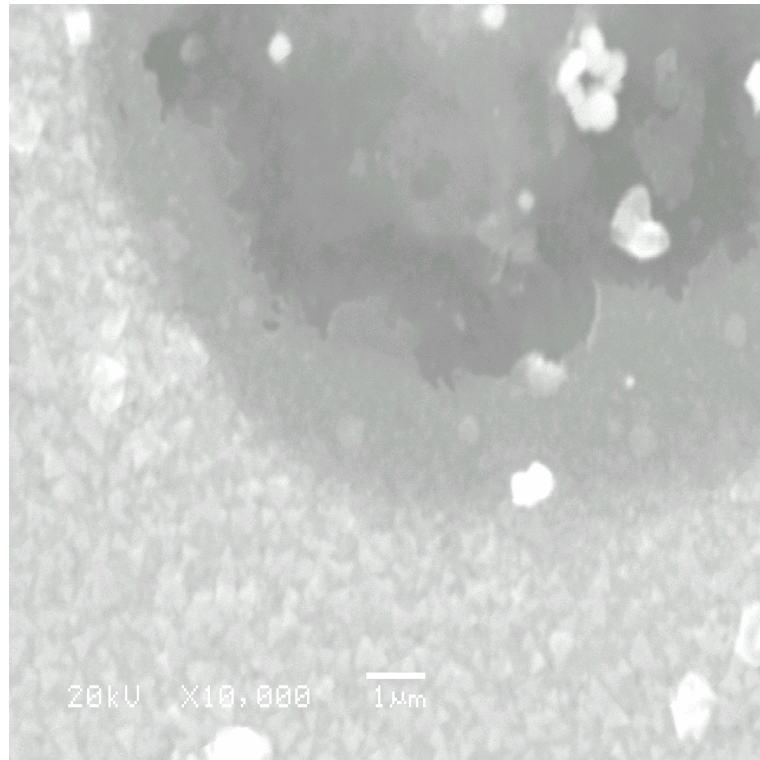
Birinci grupta, ITO kaplı cam taban üzerine 0,02M  $\text{CdCl}_2$ , 0,5M KOH, 1,5M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ve 0,2M  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  sulu çözeltiler kullanılarak CdS üretildi. Bu deneyde çözeltinin pH'si 9<sup>15</sup> olarak ayarlandı. Kimyasal banyo sıcaklığı  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  tutuldu ve deney 40 dakikada bitirildi. CdS üzerine PbS üretilirken 0.0089M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 0.051M  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  ve 0.146M NaOH sulu çözeltiler kullanıldı. Banyo sıcaklığı  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de tutuldu ve deney 50 dakikada bitirildi. Özetle ilk grupta, literatürdeki yöntemler kullanılarak CdS/PbS eklemi üretildi.

İkinci grupta, ITO kaplı cam üzerine CdS üretilirken, modifiye KBY'de bobine 20Hz ve 50mA AC akım verildi. Deneyde 0,02M  $\text{CdCl}_2$ , 0,5M KOH, 1,5M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ve 0,2M  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  sulu çözeltiler kullanıldı. Bu deneyde çözeltinin pH'si 9<sup>15</sup> olarak ayarlandı. Kimyasal banyo sıcaklığı  $80 \pm 2^\circ\text{C}$  tutuldu ve deney 40 dakikada bitirildi. CdS üzerine PbS üretilirken literatürdeki yöntemden farklı olarak deneyde sodyum sülfid kullanıldı. PbS üretilirken 0.0089M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 0.051M  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , 0.146M NaOH ve banyo çözeltisi 70mL'ye ulaştığında konsantrasyonu 0,00023M olacak kadar sodyum sülfid eklendi. Banyo sıcaklığı  $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 'de tutuldu ve deney 140 dakikada bitirildi. Özetle ikinci grupta, getirilen yenilikler kullanılarak CdS/PbS eklemi elde edildi.

## 4.2 Elde Edilen CdS/PbS Yapıların SEM Görüntüleri

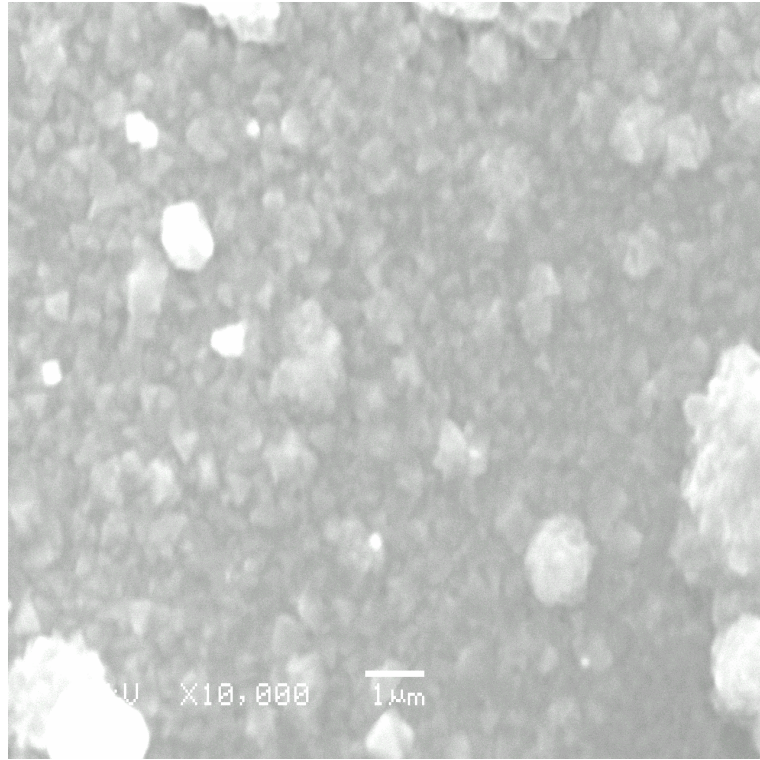
Elde edilen eklemlerde PbS ince filmlerinin SEM görüntülerine JEOL M-5600LV elektron mikroskobu ile bakılmıştır.

Şekil 4.1, birinci grupta ITO/CdS üzerine üretilen PbS ince filminin SEM görüntüsüne aittir. Birinci grupta üretilen filmin yüzeyinde kontakın oluşmadığı 10  $\mu\text{m}$ 'den büyük deliklere rastlanmaktadır. Şekil 4.1'de bu deliklerden bir tanesinin görüntüsü bulunmaktadır. Bu bölgelerde PbS, alt taban olarak kullanılan CdS'in üzerine yapışmamıştır.



Şekil 4.1 Birinci grupta ITO/CdS üzerine üretilen PbS ince filminin SEM görüntüsü

Şekil 4.2, ikinci grupta ITO/CdS üzerine üretilen PbS ince filminin SEM görüntüsüne aittir. Bu grupta elde edilen filmin yüzeyinde, bir önceki filmde görülen deliklere rastlanmamıştır. Ayrıca PbS'in tane büyüklüklerinin cam taban üzerine üretilen filmlerin tane büyüklüklerinden daha küçük oldukları görülmektedir.



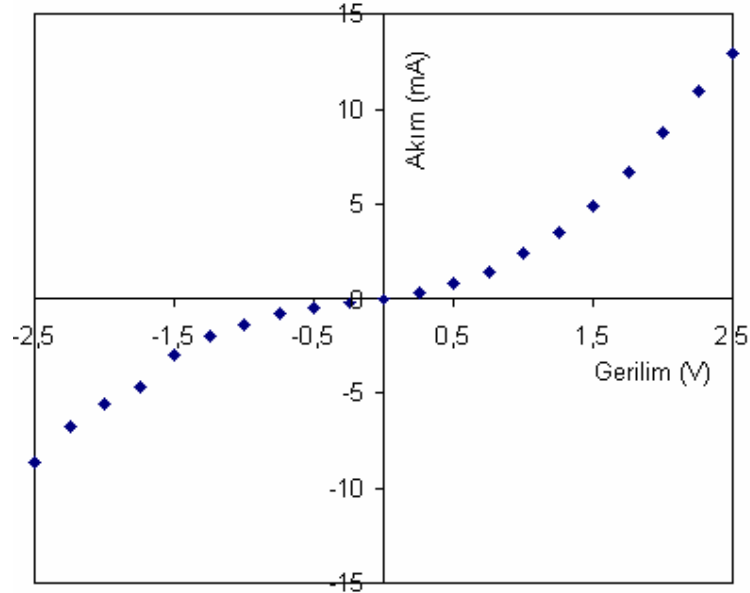
Şekil 4.2 İkinci grupta ITO/CdS üzerine üretilen PbS ince filminin SEM görüntüsü

### 4.3 Elde Edilen CdS/PbS Yapıların Akım Gerilim (IV) Karakteristiği

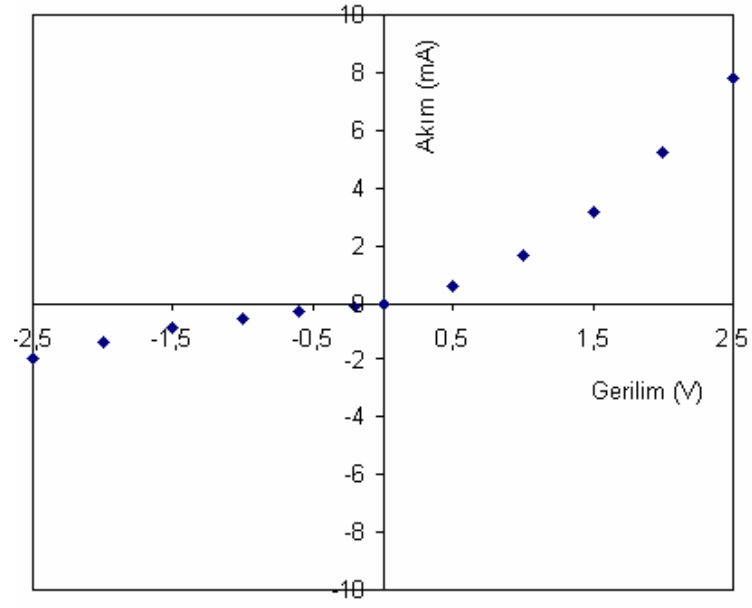
Elde edilen eklemlerin karanlık IV karakteristiği, HP LF 4192A Impedance Analyzer cihazı ile karanlıkta elde edilmiştir.

Birinci grupta elde edilen eklemin karanlık IV karakteristiği, Şekil 4.3 ile verilmektedir. Kontak, -2,5 V geri beslemede yaklaşık 10 mA akım geçirmektedir. Ayrıca kontağın, 10 Mayıs saat 2'de açık bir günde, güneşe doğru tutulduğunda osiloskopla yapılan ölçümde 50 mA akım ürettiği görülmüştür.

İkinci grupta üretilen eklemin karanlık IV karakteristiği, Şekil 4.4 ile verilmektedir. Kontak -2,5 V geri beslemede yaklaşık 2 mA akım geçirmektedir. Ayrıca kontağın, 10 Mayıs saat 2'de açık bir günde, güneşe doğru tutulduğunda osiloskopla yapılan ölçümde 80 mA akım ürettiği görülmüştür.



Şekil 4.3 Birinci grupta üretilen eklemin karanlık IV karakteristiği



Şekil 4.4 İkinci grupta üretilen eklemın IV karakteristiği

## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

#### 5.1 PbS İçin Sonuçlar ve Tartışma

Yarı iletken PbS yapılar  $Pb(NO_3)_2$ ,  $CS(NH_2)_2$ , NaOH ve  $Na_2SO_3$  sulu çözeltileri kullanılarak üretilmiştir. PbS üretimi dört farklı reaksiyon hızında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon hızlarını değiştirmek için, farklı konsantrasyonlarda sulu çözeltiler ve literatürde KBY ile PbS üretiminde kullanılmayan  $Na_2SO_3$  bileşiği kullanılmıştır. Elde edilen PbS ince filmlerin kalınlıkları, gravimetrik yöntemle 750 nm civarında ölçülmüştür. Çözeltideki Pb miktarının zamanla değişimi, atomik absorpsiyon cihazı ile belirlenmiştir. Çözeltilerdeki Pb miktarının % 95 azalması set I'de 20 dk, set II'de 50 dk, set IIIa'da 140 dk ve set IIIb'de 190 dk zaman almıştır. Bu verilerden de faydalanılarak, reaksiyonların gözlenen hız sabitleri hesaplanmıştır. Reaksiyonların gözlenen hız sabitlerinin set I'de 59.808, set II'de 62.794, set IIIa'da 21.053 ve set IIIb'de  $15.721 \text{ L}^{1,67} \text{ min.}^{-1} \text{ mol}^{-1,67}$  oldukları hesaplanmıştır. Deneyde 0,00023M ve 0,00079M sodyum sülfid kullanılması ile gözlenen reaksiyon hız sabitleri yaklaşık üç ve dört kat azalmıştır. Bu sonuçlar, PbS üretilirken, herhangi bir şekilde reaksiyona girmeyen sodyum sülfid ile tepkimenin hızının istenildiği gibi ayarlanabileceğini göstermektedir. Üretilen PbS ince filmlerin morfolojik yapıları SEM cihazı ile belirlenmiştir. Ayrıca yapısal oluşumları analiz edebilmek için EDS analizleri de yapılmıştır. SEM görüntüleri, reaksiyon hızının yüzey morfolojisi üzerinde oldukça etkili olduğunu göstermiştir. Kompakt yüzey yapısına, gözlenen reaksiyon hız sabiti  $21.053 \text{ L}^{1,67} \text{ min.}^{-1} \text{ mol}^{-1,67}$  (set IIIa) iken üretilen filmde ulaşılmıştır. Diğer deneylerden elde edilen PbS yüzeylerinde pinholelere rastlanmıştır. EDS analizlerine göre Pb/S oranları set I, II, IIIa ve IIIb'de sırası ile 72/28, 60/40, 57/43 ve 64/36 olarak belirlenmiştir. Bire en yakın Pb/S oranına set IIIa'dan elde edilen filmde rastlanmıştır. Üretilen PbS ince filmlerinin kristal yapılarını belirlemek için XRD analizleri

yapılmıştır. XRD analizlerinde bütün filmlerin kübik yapıda oldukları belirlenmiştir. Set I ve Set II'den elde edilen filmlerin (200) düzlemine ait pik şiddeti aynı filmin (111) düzlemine ait pik şiddetinden büyük çıkmıştır. Fakat reaksiyon hızının azaltıldığı set IIIa ve IIIb'de ise (111) düzlemine ait pik şiddeti (200) düzlemine ait pik şiddetinden daha büyük çıkmıştır. Literatürdeki konsantrasyonların kullanıldığı set II'den elde edilen XRD sonuçlarına göre (111) düzlemine ait pik şiddeti set IIIa'dan elde edilen filmin (111) düzlemine ait pik şiddetinden yaklaşık 4,7 kat ve (200) düzlemine ait pik şiddeti ise set IIIa'dan elde edilen filmin (200) düzlemine ait pik şiddetinden yaklaşık 1,74 kat daha düşük çıkmıştır. Bu sonuçlar, KBY ile PbS üretilirken reaksiyon hızının oluşum üzerinde etkileri olduğunu göstermiştir. Literatürdeki uygulamalardan farklı olarak reaksiyon hızının düşürülmesi film yüzeyinde pinhol oluşumunu engellemiştir. Ayrıca reaksiyon hızının düşürülmesi kristalleşmeyi de arttırmıştır.

## 5.2 CdS İçin Sonuçlar ve Tartışma

CdS elde edilirken  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ve  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  sulu çözeltiler kullanılmıştır. Elde edilen ince filmlerin yaklaşık 300 nm kalınlığında oldukları gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. İlk grupta, cam tabanlar üzerine deney süresi 10, 20, 30, 50 dk olmak üzere dört farklı sürede filmler üretilmiştir. Ayrıca deney süresi 30 dk olmak koşuluyla, aynı taban üzerine iki ve üç defa CdS ince filmleri üretilmiştir. Üretilen CdS ince filmlerin UV cihazında, dalga boyuna karşı absorbands değerleri alınmıştır. Aynı taban üzerine iki ve üç defa CdS üretilince filmlerin absorbandsları artmıştır. Filmlerin dalga boyuna karşı absorbands grafiklerinden faydalanılarak yasak enerji aralıkları belirlenmiştir. Üretilen CdS ince filmlerinin yüzey morfolojilerini incelemek için AFM görüntüleri alınmıştır. 10, 20 ve 30 dk'de üretilen filmlerin yüzeylerinde pinhollere rastlanmıştır. AFM görüntülerinden, aynı taban üzerine iki ve üç defa üretilen filmlerde, ilk üretilen CdS tanelerinin etrafını saran ve onlardan daha küçük olan ikincil tanelerin oluştuğu görülmüştür. Elde edilen CdS ince filmlerinin, kristal yapısını belirlemek için XRD analizleri yapılmıştır. XRD sonuçlarından, bütün filmlerin kübik yapıda oldukları anlaşılmıştır. Ayrıca, bütün filmlerde (111) düzlemine

Tablo 5.1 Farklı sürelerde ve aynı taban üzerine üst üste üretilmiş CdS ince filmlerinin AFM görüntülerinden ve XRD sonuçlarından elde edilen tane boyutuna karşı yasak enerji aralıkları

Deney	10 dk	20 dk	30 dk	50 dk	İki kat	Üç kat
<b>Tane boyutu (nm) (AFM)</b>	133±34	119±32	88±24	134±35	24±6	36±10
<b>Kristalit boyutu (nm) (XRD)</b>	8,16	12,40	13,10	8,14	8,13	8,50
<b>Yasak enerji aralığı (eV)</b>	2,52	2,49	2,47	2,48	2,45	2,39

ait pikler görülmüştür. 10 ve 20 dk'da üretilen filmlerde ise (200) düzlemine ait piklere rastlanmıştır. Tablo 5.1 farklı sürelerde ve aynı taban üzerine iki ve üç defa üretilen CdS ince filmlerinin tane boyutlarını ve yasak enerji aralıklarını vermektedir. Aynı taban üzerine iki ve üç defa üretilen CdS ince filmlerinde kristalit büyüklüğü 8–8,5 nm olduğu halde, filmlerin yasak enerji aralıkları diğer filmlerinkinden daha düşüktür. Bunun, filmin içinde kristalit büyüklüğü, ortalama kristalit büyüklüğünden daha fazla tanelerin olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 5.1 farklı sürelerde üretilen CdS filmlerinin, AFM görüntülerinden elde edilen tane büyüklüklerini, XRD



Şekil 5.1 Farklı sürelerde üretilen CdS ince filmlerinin, yasak enerji aralıkları, AFM görüntülerinden elde edilen tane boyutları ve XRD sonuçlarından elde edilen kristalit büyüklükleri

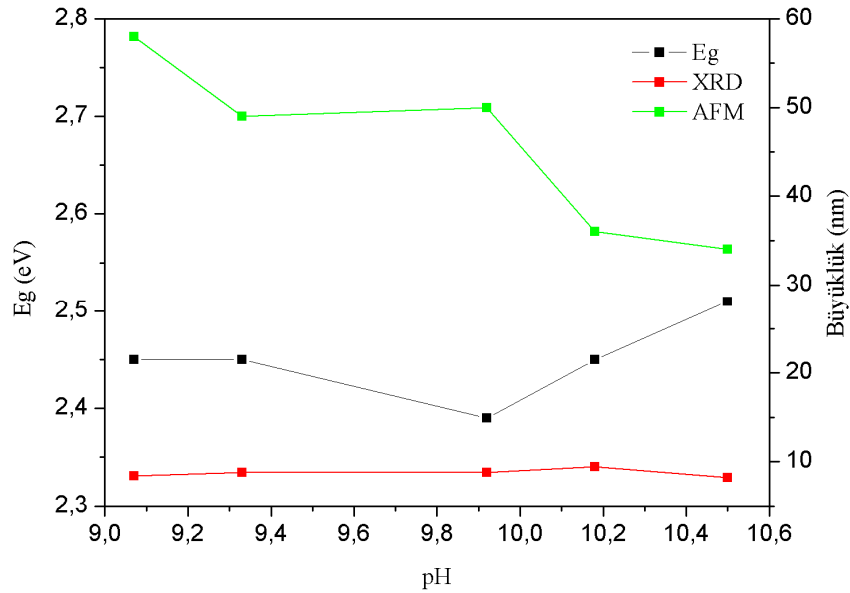
sonuçlarından elde edilen kristalit büyüklüklerini ve yasak bant aralıklarını grafik olarak vermektedir. Şekil 5.1 incelendiğinde, deney süresi 30 dk olana kadar AFM görüntülerinden elde edilen tane boyutları küçülürken kristalit büyüklüklerinin arttığı görülmektedir. Fakat deney süresi 50 dk olduğunda ortalama tane boyutu tekrar yükselmiş buna karşın kristalit boyutu küçülmüştür. Ayrıca kristalit büyüklükleri artarken ince filmin yasak enerji aralığı küçülmüştür. En yüksek kristalit büyüklüğüne ve en düşük tane büyüklüğüne deney süresi 30 dk iken üretilen filmde rastlanmıştır. Deney başladığında çözeltilerdeki atom sayısı maksimumdur. Deney ilerledikçe Cd ve S atomları, CdS bileşimini oluşturacağından ortamdaki Cd ve S atom sayıları düşecektir. Atom sayılarının düşmesi, çözeltilerdeki homojen çekirdekleşmeyi düşürecektir. Homojen çekirdekleşmenin düşmesi heterojen çekirdekleşmenin görece olarak artmasına neden olacaktır. Deney ilerledikçe kristalit büyüklüğünün artmasına heterojen çekirdekleşmenin artışının neden olduğu düşünülmektedir. Ortamdaki Cd ve S atomları deneyin sonlarına doğru minimum sayılara ulaşacaktır. Fakat çözelti içinde önceden oluşmuş tanelerin, yüzeye tutunmaya devam edeceği düşünülmektedir. Bu durum homojen çekirdekleşmeyi arttıracaktır. Kristalit büyüklüklerinin deneyin sonlarına doğru düşmesine, bu mekanizmanın neden olduğu düşünülmektedir.

İlk grupta farklı sürelerde deneyler yapıldıktan sonra, ikinci grupta reaksiyonun başladığı anda çözelti pH'leri sırası ile 10.50, 10.18, 9.92, 9.33 ve 9.07 değerlerine ayarlanıp 40 dk'de CdS ince filmleri üretilmiştir. Elde edilen filmlerin dalga boyuna karşı absorbans verilerinden faydalanılarak  $h\nu$ 'ye karşı  $(\alpha h\nu)^2$  grafiklerinden yasak enerji aralıkları elde edilmiştir. En yüksek yasak enerji aralığına, reaksiyon başlangıç pH'si 10.50 iken elde edilen filmde rastlanmıştır. En düşük yasak enerji aralığına ise reaksiyon başlangıç pH'si 9.92 iken elde edilen filmde rastlanmıştır. Elde edilen filmlerin yüzey morfolojilerini incelemek için AFM görüntüleri alınmıştır. Sadece reaksiyon başlangıç pH'si 9.07 değerinde iken üretilen filmin yüzeyinde pinhole rastlanmamıştır. Deney başlangıcında çözeltinin pH'sinin 9.07 olması, deneyin sonlarında çözeltinin düşük pH değerine sahip olmasına neden olacaktır. Düşen pH ile birlikte yüzeyde yaklaşık sıfır zeta potansiyelinin olacağı düşünülmektedir. AFM görüntülerinden, reaksiyon başlangıç pH'leri 10.50, 10.18, 9.07 değerlerinde iken elde

edilen filmlerde, tanelerin guruplar halinde yüzeyi kapladıkları görülmüştür. Reaksiyon başlangıç pH'leri 9.92 ve 9.33 iken üretilen filmlerde ise taneler guruplar oluşturmadan yüzeyi kaplamışlardır. Reaksiyon başladığında pH'nin 10.50 ve 10.18 değerinde olmasıyla birlikte yüzeyde oluşan yüksek negatif zeta potansiyelinin ve pH'nin 9.07 değerinde olması ile de yüzeyin yaklaşık sıfır zeta potansiyelinin olmasından dolayı, tanelerin guruplar halinde yüzeyi kaplamasına neden oldukları düşünülmektedir. Farklı pH değerlerinde elde edilen CdS ince filmlerinin, kristal yapısını belirlemek için XRD sonuçları alınmıştır. Sonuçlardan bütün filmlerin kübik yapıda oldukları anlaşılmıştır. En yüksek şiddete, reaksiyon başlangıç pH'si 9.33 iken üretilen filmde rastlanmıştır. Elde edilen filmlerin AFM görüntülerinden elde edilen tane boyutlarına ve XRD sonuçlarından elde edilen kristalit büyüklüklerine karşı yasak enerji aralıkları Tablo 5.2'de verilmektedir. Tablo 5.2'deki değerler ise Şekil 5.2 ile grafik olarak gösterilmiştir. Şekil 5.2'ye göre en yüksek yasak enerji aralığına reaksiyon başlangıç pH'si 10.50 iken üretilen filmde rastlanmıştır. Yasak enerji aralığının yüksek olması, filmin kristalit büyüklüklerinin düşük olduğunu gösterir. Düşük kristalit büyüklüğüne, deney sırasında homojen çekirdekleşmenin rolünün yüksek olmasının neden olduğu düşünülmektedir. XRD sonuçlarından, en düşük şiddete ve en büyük yarı pik genişliğine reaksiyon başlangıç pH'si 10.50 iken üretilen filmde rastlanması bu kanıyı desteklemektedir. Elde edilen filmler arasında, heterojen çekirdekleşmenin rolünün en yüksek olduğu filmin, reaksiyon başlangıç pH'si 9.92'de üretilen film olduğu düşünülmektedir. Çünkü en düşük yasak enerji aralığına bu filmde rastlanmıştır. Fakat Tablo 5.2'ye göre kristalit büyüklüğü en yüksek filmin reaksiyon başlangıç pH'si 10.18 iken üretilen film olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan, reaksiyon başlangıç pH'si 9.92'de film üretilirken, deneyin bir aşamasında kristalit büyüklüğünün, diğer filmlerin kristalit büyüklüklerinden daha yüksek olduğu düşünülmektedir. Fakat heterojen çekirdekleşmenin daima görece olarak yüksek olmamasının, filmin ortalama kristalit büyüklüğünün, reaksiyonun başlangıç pH'si 10.18 değerinde üretilen filmin ortalama kristalit büyüklüğünden daha küçük olmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Tablo 5.2 Farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin AFM görüntülerinden ve XRD sonuçlarından elde edilen tane boyutlarına karşı yasak enerji aralıkları

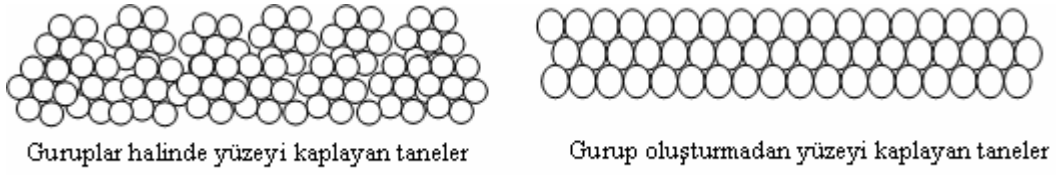
pH	10.50	10.18	9.92	9.33	9.07
Tane boyutu (nm) (AFM)	34±12	36±14	50±17	49±18	58±19
Kristalit boyutu (nm) (XRD)	8,17	9,43	8,81	8,79	8,38
Yasak enerji aralığı (eV)	2,51	2,45	2,39	2,45	2,45



Şekil 5.2 Farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin, yasak enerji aralıkları, AFM görüntülerinden elde edilen tane boyutları ve XRD sonuçlarından elde edilen kristalit büyüklükleri

Üçüncü grupta modifiye KBY kullanılarak farklı frekans ve akım değerleri altında CdS ince filmleri üretilmiştir. Elde edilen filmlerin dalga boyuna karşı absorbans değerleri alınmış ve elde edilen absorbans verilerinden  $h\nu$ 'ye karşı  $(\alpha h\nu)^2$  grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerden filmlerin yasak enerji aralıkları belirlenmiştir. En düşük yasak enerji aralığına, Modifiye KBY'de 25 Hz, 50 mA akım değeri altında ve devreye akım verilmediğinde üretilen filmde rastlanmıştır. En yüksek yasak enerji aralığına ise Modifiye KBY'de 50 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen filmde

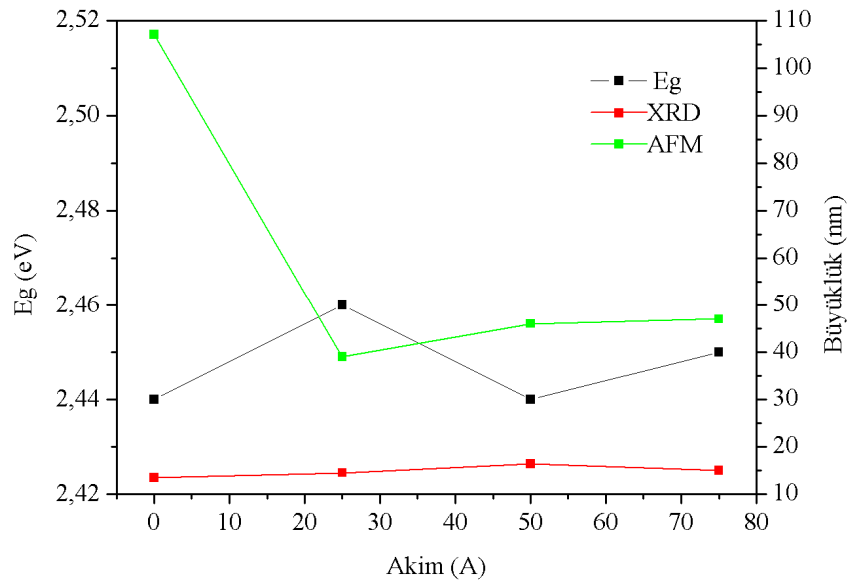
rastlanmıştır. Elde edilen filmlerin yüzey morfolojileri AFM görüntüleri ile incelenmiştir. Elde edilen görüntülerden manyetik alan yokken üretilen film yüzeyinde yaklaşık 150 nm derinliğinde pinhollerin olduğu görülmüştür. Modifiye KBY ile üretilen filmler içinde sadece 10 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen filmde yaklaşık 60 nm derinliğinde pinhollere rastlanmıştır. 25 Hz ve 25 mA akım altında Modifiye KBY ile üretilen filmin tanelerinin yan yana düzenli bir biçimde dizildiği görülmüştür. Aynı frekansta devreye verilen akımın değeri arttırıldıkça tanelerin düzenli yapıdan çıktığı görülmüştür. Fakat taneler yüzeyi gruplar halinde kaplamışlardır. Bu yapının, manyetik alan kuvvetinin iyonları sıra ile yüzeye itmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Modifiye KBY’de 50 mA akım değeri altında, akımın frekansı 50 Hz’ye çıkarıldığında üretilen film yüzeyinde grupların kaybolduğu görülmüştür. Şekil 5.3 tanelerin gruplaşarak ve grup oluşturmadan yüzeyi nasıl kapladıklarını göstermektedir. Elde edilen filmlerin yapısal analizleri, XRD sonuçlarına bakılarak yapılmıştır. Bütün filmlerin kübik yapıda oldukları anlaşılmıştır. Modifiye KBY’de 25 Hz frekans ve 25, 50 ve 75 mA akım değeri altında üretilen filmlerin (111) düzlemine ait pik şiddetleri manyetik alan yokken üretilen filmin pik şiddetinden yüksek ve ayrıca yarı pik genişliklerinin de manyetik alan yokken üretilen filmin yarı pik genişliğinden dar olması, modifiye yöntemle üretilen filmlerde kristalleşmenin arttığını göstermektedir. Değişken manyetik kuvvetin (+) ve (-) iyonları sıra ile yüzeye ittiği ve heterojen çekirdekleşmeyi arttırdığı bunun da kristalleşmeyi arttırdığı düşünülmektedir. Elde edilen CdS ince filmlerinin AFM görüntülerinden ve XRD sonuçlarından elde edilen tane boyutlarına karşı yasak enerji aralıkları Tablo 5.3 ile verilmektedir. En yüksek kristalit büyüklüğüne ve en düşük yasak enerji aralığına modifiye KBY’de 25 Hz ve 50 mA akım altında üretilen filmde rastlanmıştır. Bundan dolayı en yüksek kristalleşmenin Modifiye KBY’de 25 Hz ve 50 mA akım değeri altında üretilen filmde olduğu düşünülmektedir. Tablo 5.3’te manyetik alan yokken ve devreye verilen akımın frekansı 25 Hz iken verilen verilerden faydalanılarak Şekil 5.4 elde edilmiştir. Şekil 5.4’te manyetik alanın, tanelerin boyutlarını düşürdüğü ve buna karşın kristalit büyüklüklerini arttırdığı görülmektedir.



Şekil 5.3 Tanelerin yüzeyi kaplama biçimleri

Tablo 5.3 Modifiye KBY’de farklı frekans ve akım değerleri altında üretilen CdS ince filmlerinin AFM görüntülerinden ve XRD sonuçlarından elde edilen tane boyutlarına karşı yasak enerji aralıkları

Frekans	0	25Hz	25Hz	25Hz	10Hz	50Hz
Akım	0	25mA	50mA	75mA	50mA	50mA
Tane boyutu (nm) (AFM)	107±41	39±13	46±16	47±12	50±11	50±12
Kristalit boyutu (nm) (XRD)	13,47	14,5	16,34	14,96	11,84	11,79
Yasak enerji aralığı (eV)	2,44	2,46	2,44	2,45	2,46	2,47

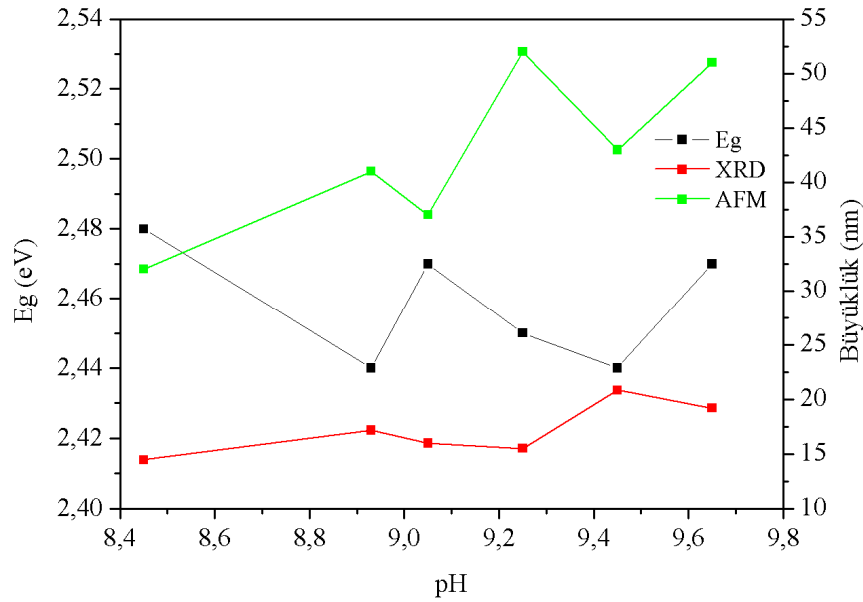


Şekil 5.4 Modifiye KBY’de 25 Hz ve farklı akım değerleri altında üretilen CdS ince filmlerinin, yasak enerji aralıkları, AFM görüntülerinden elde edilen tane boyutları ve XRD sonuçlarından elde edilen kristalit büyüklükleri

Dördüncü grupta modifiye KBY’de 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında, reaksiyon başlangıç pH değerleri 9.65, 9.45, 9.25, 9.05, 8.93 ve 8.45 iken, CdS ince filmler üretilmiştir. Elde edilen CdS ince filmlerinin yasak enerji aralıklarını belirlemek için,  $h\nu$ ’ye karşı  $(\alpha h\nu)^2$  grafikleri, dalga boyuna karşı absorbans verilerinden faydalanarak çizilmiştir. En yüksek yasak enerji aralığı 2,48 eV değerine, en düşük reaksiyon başlangıç pH’si 8.45 iken üretilen filmde rastlanmıştır. En düşük yasak enerji aralığına ise reaksiyon başlangıç pH’si 9.45 ve 8.93 iken üretilen filmlerde 2,44 eV olarak rastlanmıştır. Elde edilen filmlerin yüzey morfolojiler AFM görüntülerine bakılarak belirlenmiştir. Reaksiyon başlangıç pH değerleri 9.45 ve 9.05 iken üretilen filmlerin yüzeylerinde pinhollere rastlanmıştır. Reaksiyon başlangıç pH değerleri 9.65, 9.25, 8.93 ve 8.45 iken üretilen filmlerin yüzeyinde ise pinhollere rastlanmamıştır. Modifiye KBY’de, devreye verilen akımın frekansı 25 Hz ve daha büyük iken üretilen hiçbir filmde pinhollere rastlanmamıştır. Bu sonuçlara göre modifiye KBY’de 20–25 Hz’lik frekans değerlerinin pinhole oluşmaması için alt sınır değerleri oldukları anlaşılmıştır. Elde edilen filmler içinde sadece reaksiyon başlangıç pH’si 9.65 iken üretilen filmde, taneler gruplar oluşturmadan yüzeyi kaplamışlardır. Diğer filmlerin tamamında filmler gruplar oluşturarak yüzeyi kaplamışlardır. Elde edilen filmlerin XRD sonuçları ile yapısal analizleri yapılmıştır. XRD sonuçlarından bütün filmlerin kübik yapıda oldukları anlaşılmıştır. Reaksiyon başlangıç pH değerleri 9.45, 9.25 ve 9.05 iken elde edilen filmlerde, yaklaşık 3600 değerinde (111) düzlemine ait pik şiddetlerine rastlanılmıştır. En düşük yarı pik genişliğine ise reaksiyon başlangıç pH’si 9.45 iken üretilen filmde rastlanmıştır. Bu sonuçlardan, reaksiyon başlangıç pH değeri 9.45 ile 9.05 arasında iken üretilen filmlerde kristalleşmenin yüksek olduğu düşünülmektedir. Elde edilen CdS ince filmlerinin tane boyutlarına karşı yasak enerji aralıkları Tablo 5.4 ile verilmiştir. Tablo 5.4’teki verilerden faydalanılarak Şekil 5.5 oluşturulmuştur. Şekil 5.5’e göre tanelerin kristalit büyüklükleri AFM’den elde edilen tane büyüklüklerinin yaklaşık yarısı kadardır. Bu sonuçlara göre, 20 Hz ve 50 mA akım değeri altında modifiye KBY ile üretilen filmlerin, ortalama kristalit büyüklüklerinin, modifiye olmayan düzenek ile üretilen filmlerin kristalit büyüklüklerine göre arttıkları söylenebilir. Kristalit büyüklüklerinin artışı kristalleşmenin de yüksek olduğunun bir

Tablo 5.4 Modifiye KBY'de 20 Hz ve 50 mA akım altında, farklı reaksiyon başlangıç pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin AFM görüntülerinden ve XRD sonuçlarından elde edilen tane boyutuna karşı yasak enerji aralıkları

pH	9.65	9.45	9.25	9.05	8.93	8.45
Tane boyutu (nm) (AFM)	51±17	43±13	52±19	37±90	41±10	32±9
Kristalit boyutu (nm) (XRD)	19,20	20,85	15,51	15,99	17,16	14,70
Yasak enerji aralığı (eV)	2,47	2,44	2,45	2,47	2,44	2,48



Şekil 5.5 Modifiye KBY'de 20 Hz ve 50mA akım değeri altında farklı pH değerlerinde üretilen CdS ince filmlerinin, yasak enerji aralıkları, AFM görüntülerinden elde edilen tane boyutları ve XRD sonuçlarından elde edilen kristalit büyüklükleri

göstergesidir. En düşük kristalit büyüklüğüne reaksiyon başlangıç pH'si 8.45 iken üretilen filmde rastlanmıştır. Ayrıca bu filmin tanelerinin büyüklüklerinin ortalaması diğer filmlerinkinden düşüktür. Bu filmin yasak enerji aralığı 2,48 eV değerinin diğer filmlerin yasak enerji aralıklarından büyük olması, tanelerinin boyutlarının küçüldüğünü kanıtlamaktadır. Fakat bu filmin XRD'den elde edilen pik şiddeti diğer filmlerin pik

şiddetlerinden düşük ve yarı pik genişliğinin ise diğer filmlerin yarı pik genişliklerinden büyük olması kristalleşmesinin düştüğünü göstermektedir.

### 5.3 CdS/PbS Eklemi İçin Sonuçlar ve Tartışma

KBY ile CdS/PbS kontağı ITO kaplı cam taban üzerinde oluşturulmuştur. İki ayrı grupta eklemeler üretilmiştir. Birinci grupta, CdS üretilirken Modifiye düzenek kullanılmamıştır. Ayrıca PbS üretilirken sodyum sülfid kullanılmamıştır. İkinci grupta, CdS üretilirken Modifiye yöntem kullanılmıştır. Bu grupta PbS üretilirken ise sodyum sülfid kullanılmıştır. Elde edilen eklemelerin yüzey morfolojilerine SEM cihazı ile bakılmıştır. SEM görüntülerinden birinci grupta üretilen filmde büyük deliklere rastlanırken ikinci grupta üretilen filmde deliklere rastlanılmamıştır. Elde edilen kontağın karanlık IV karakteristiği belirlenmiştir. IV sonuçlarından ikinci grupta üretilen filmde sızıntı akımının düştüğü gözlemlenmiştir. Bu sonuçlardan Modifiye KBY ile CdS ve sodyum sülfid ile de PbS üretilmesi oluşan eklemelerin kalitesini arttırdığı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Altiokka B., 2003, Spray pyrolysis yöntemi ile elde edilen Zn ilaveli CuInS<sub>2</sub> filmlerin bazı fiziksel özellikleri, Yüksek lisans tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 103s.
- Arun, P., Pankaj, T., and Vedeshwar, A.G., 2002, Large tane size dependence of resistance of polycrystalline films, *Physica B: Condensed Matter*, 322, 289-296.
- Ayyub, P., Palkar, V.R., Chattopadhyay, S., and Multani, M., 1995, Effect of crystal size reduction on lattice symmetry and cooperative properties, *Physical Review B*, 51, 6135–6138.
- Beiser, A., 1997, Modern fiziğin kavramları, (Çev. G. Önengüt), Akademi Yayınları, 537s.
- Belova, N.S., Uritskaya, A.A., and Kitaev, G.A., 2002, Kinetics of lead sulfide precipitation from citrate solutions of thiourea, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 75, 1562-1565.
- Bhowmik, R.N., Murty M.N., and Srinadhu, E.S., 2008, Magnetic modulation in mechanical alloyed Cr<sub>1.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3</sub> oxide, *PMC Physics B*, 1, 1-18.
- Bonate, P.L., 2011, Pharmacokinetic-Pharmacodynamic Modeling and Simulation, Springer, 618p.
- Bouroushian, M., 2010, Electrochemistry of metal chalcogenides, Springer, 358p.
- Breen, M.L., Woodward, J.T., IV, and Schwartz, D.K., 1998, Direct evidence for an ion-by-ion deposition mechanism in solution growth of CdS thin films, *Chemistry of Materials*, 10, 710-717.
- Buzea, C., Pacheco, I.I., and Robbie, K., 2007, Nanomaterials and nanoparticles sources and toxicity, *Biointerphases*, 2, MR17–MR71.
- Cortes, A., Gomez, H., Marotti, R.E., Riveros, G., and Dalchiele, E.A., 2004, Grain size dependence of the bandgap in chemical bath deposited CdS thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 82, 21–34.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Gaiduk A.P., Gaiduk, P.I., Larsen, A.N., 2008, Chemical bath deposition of PbS nanocrystals: effect of substrate, *Thin Solid Films*, 516, 3791–3795.
- Garcia, H.M., Daza, O.M., Campos, J., Nair, M.T.S., and Nair, P.K., 2007, Revisiting CdS-PbS solar cell structure, *Materials Research Society*, 1012, 451-456.
- Gordon, N.D., McMahon, T.A., Finlayson, B.L., Gippel, C.J., and Nathan, R.J., 2004, *Stream hydrology: an introduction for ecologists*, John Wiley & Sons Limited, 429p.
- Grahn, T.N., 2001, *introduction to semiconductor physics*, World Scientific Pub. Co Inc., 186p
- Gu, Y., and Li, D., 2000, The  $\zeta$ -potential of glass surface in contact with aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 226, 328–339.
- Hodes, G., 2007, Semiconductor and ceramic nanoparticle films deposited by chemical bath deposition, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 2181-2196.
- Hodes, G., 2003, *Chemical solution deposition of semiconductor films*, Taylor & Francis, 388p.
- Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M., and Yokoyama, T., 2007, *Nanoparticle technology handbook*, Elsevier, 622p.
- Jauregui, J.J.V., Bon, R.R., Galvan, A.M., and Lerma, M.S., 2003, Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different temperatures, *Thin Solid Films*, 441, 104–110.
- Jones, A.G., 2002, *Crystallization process system*, Butterworth-Heinemann, 341p
- Kar, S., Biswas, S., and Chaudhuri, S., 2005, Finite-size effects on band structure of CdS nanocrystallites studied by positron annihilation, *Physical Review B*, 7, 075338-075345.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Kawar, S.S., and Pawar, 2009, B.H., Synthesis and characterization of CdS n-type of semiconductor thin films having nanometer tane size, Chalcogenide Letters, 6, 219-225
- Kostoglou, M., Andritsos, N., and Karabelas, A.J., 2000, Modeling thin film CdS development in a chemical bath deposition process, Industrial & Engineering Chemistry Research, 39, 3272-3283.
- Levenspiel, O., 1999, Chemical reaction engineering, John Wiley & Sons, 668p.
- Lincot, D., and Hodes, G., 2006, Chemical solution deposition of semiconducting and non-metallic films, The Electrochemical Society, 235p.
- Liu, Y., Tan, T., Wang, B., Zhai, R., Song, X., Li, E., Wang, H., and Yan, H., 2008, Fabrication of CdS films with superhydrophobicity by the microwave assisted chemical bath deposition, Journal of Colloid and Interface Science, 320, 540–547.
- Luna, J.G.V., Flores, R.B.L., Falfan, M.R., Pavoan, L.D.C.G., Morales, L.R., Santiesteban, H.J., Starostenko, O., Angel, O.Z., Vigil, O., Guzman, O., Angel, P., and Gonzalez, A., 1998, CdS thin-films deposited by a modified chemical-bath deposition method, Journal of Crystal Growth, 187, 380-386.
- Luna, J.G.V., Zehe, A., and Angel, O.Z., 1999, Chemical CdS Thin-Film Deposition Influenced by external electric and magnetic fields, Crystal Research Technology, 8, 949–958.
- Mitzi, D.B., 2009, Solution processing of inorganic materials, John Wiley & Sons, 497p.
- Oral, M., 1979, Güneş pilleri, İlker Matbaası, 59s.
- Osharov, A., Ezersky, V., and Golan, Y., 2006, Microstructure and morphology evolution in chemically deposited semiconductor films: 4. From isolated nanoparticles to monocrystalline PbS thin films on GaAs(100) substrates, European Physical Journal Applied Physics, 37, 39-47.
- Osharov, A., and Golan, Y., 2008, Chemical solution deposited PbS thin films on Si(100), Physica Status Solidi (c), 5, 3431–3436.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Otterstedh, J.E., and Brandreth, D.A., 1998, *Small particles technology*, Springer, 546p.
- Pentia, E., Pintilie, L., Pintilie, I., and Botila, T., 2000, The influence of cadmium salt anion on the growth mechanism and on the physical properties of CdS thin films, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2, 593-601.
- Pentia, E., Pintilie, L., Botila, T., Pintilie, I., Chaparro, A., and Maffiotte, C., 2003, Bi influence on growth and physical properties of chemical deposited PbS ince films, *Thin Solid Films* 434, 162–170.
- Rayaprolu, K., 2009, *Boilers for power and process*, CRC Press, 811p.
- Razeghi, M., 2009, *Fundamentals of solid state engineering*, Springer, 792p.
- Richardson, J.F., and Peacock, D.G., 1994, *Chemical engineering*, Elsevier, 749p.
- Rossol, M., 2001, *The artist's complete health and safety guide*, Allworth Pres, 416p.
- Rothenberg, G., 2008, *Catalysis*, Wiley-VCH, 279p.
- Salazar, Y.A., Patino, R., Pena, J.L., Cauich, W., and Oliva, A.I., 2006, Physical properties of CdS/ITO thin films growth by CBD technique with substrate oscillating agitation, *Brazilian Journal of Physics*, 36, 1058-1061.
- Sanap, V.B., and Pawar, P.H., 2009, Growt and chracterization of nanostructured CdS thin films by chemical bath deposition technique, *Chalcogenide Letters*, 6, 415–419.
- Seghaier, S., Kamoun, N., Brini, R., and Amara, A.B., 2006, Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition, *Materials Chemistry and Physics*, 97, 71–80.
- Shi, J., and Zikry, M.A., 2009, Tane size, tane boundary sliding, and tane boundary interaction effects on nanocrystalline behavior, *Materials Science and Engineering A*, 520, 121–133.
- Sinha, V., and Li, K., 2000, Alternative methods for dissolved oxygen removal from water: a comparative study, *Desalination*, 127, 155-164.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Teran, R.A.O., Lerma, M.S., Bon, R.R., Lopez, M.A.Q., Gonzalez, O.M., and Angel, O.Z., 1999, PbS-CdS bilayers prepared by the chemical bath deposition technique at different reaction temperatures, *Thin Solid Films*, 343-344, 587-590.
- Wang, Z.L., Hung, Y.T., and Shamma, N.K., 2006, *Advanced physicochemical treatment processes*, Humana Press, 690p.
- Wang, Z.L., Liu, Y., and Zhang, Z., 2002, *Handbook of nanophase and nanostructured materials-materials system and applications*, Springer, 1200p.
- Wang, N., Wang, Z., Aust, K.T., and Erb, U., 1995, Effect of tane size on mechanical properties of nanocrystalline materials, *Acta Metallurgica et Materialia*, 43, 519-528.
- Wright, M.R., 2004, *An introduction to chemical kinetics*, John Wiley & Sons, Ltd., 429p.
- Yacobi, B.G., 2003, *Semiconductor materials*, Kluwer Academic Publishers, 228p.
- Zhang, B., Li, G., Zhang, J., Zhang, Y., and Zhang, L., 2003, Synthesis and characterization of PbS nanocrystals in water/C<sub>12</sub>E<sub>9</sub>/cyclohexane microemulsions, *Nanotechnology*, 14, 443-446.
- Zhang, Z.M., 2007, *Nano/Microscale Heat Transfer*, McGraw-Hill Professional, 479p.
- Zoski, C.G., 2007, *Handbook of electrochemistry*, Elsevier Science, 934p.

## ÖZGEÇMİŞ

Barış Altıokka 1974 yılında Malatya Arapgir’de doğdu. 1999 yılında Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Eğitimi Bölümünden mezun oldu. 2003 yılında Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisansını tamamladı. Halen Bilecik Üniversitesi Meslek Yüksekokulu’nda öğretim görevlisi olarak çalışmakta. Evli ve bir çocuk babası.