

Sprey Yöntemiyle Üretilen Hidrotermal Karbon (HTC) Katkılı-PbS İnce Filmlerin Yapısal, Yüzey ve Elektriksel Özellikleri

Structural, Surface and Electrical Properties of Hydrothermally Carbon (HTC) Doped-PbS Thin Films Produced by Spray Method

Fatımah Talal Munshid MUNSHID¹ , Fatma MEYDANERİ TEZEL*² 

¹ Karabük University, Institute of Graduate, Department of Metallurgy and Materials Science, Karabük, Türkiye

² Karabük University, Faculty of Engineering, Department of Metallurgy and Materials Science, Karabük, Türkiye

Öz

Nanoyapılı kurşun sülfür (PbS), 0.4 ila 2.6 eV arasında değişen ayarlanabilir bant aralığı nedeniyle önemli araştırma ilgisi uyandırmıştır ve bu da onu diğer filmlerin yanı sıra fiber optik iletişim, spektroskopi, görüntüleme, güvenlik ve uzaktan algılama uygulamaları için uygun hale getirmiştir. Son zamanlarda, çeşitli kullanımlar için fiziksel, kimyasal ve optoelektronik özelliklerini geliştirmek amacıyla PbS nanoyapılarına çeşitli metaller ve heteroatomlar dahil edilmiştir. Bu çalışmada, hidrotermal karbon (HTC) katkılanan PbS nanokompozit ince filmler, püskürtme tekniği ile 100 °C sıcaklıktaki cam alt tabakalar üzerine depolanmıştır. Filmlerin 2 ve 3 sprej sayısına bağlı olarak gözlenen tane boyutları sırası ile 31.32 nm ve 28.74 nm olarak hesaplanmıştır ve sprej sayısının artması ile tane boyutlarının küçüldüğü görülmektedir. Elektriksel özdirenç değerlerini belirlemek için dört nokta probe tekniği kullanılmıştır. 2 ve 3 sprej sayısı için elektriksel özdirenç değerleri sırasıyla 0.33 Ωcm ve 0.76 Ωcm olarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: PbS İnce film, Hidrotermal karbon (HTC), Püskürtme yöntemi, Elektriksel özdirenç, Örgü gerinimi

Abstract

Nanostructured lead sulphide (PbS) has aroused significant research interest due to its tunable band gap ranging from 0.4 to 2.6 eV, making it suitable for applications in fiber optic communication, spectroscopy, imaging, security, and remote sensing, amongst others. Recently, various metals and heteroatoms have been incorporated into PbS nanostructures to enhance their physical, chemical, and optoelectronic properties for a variety of uses. In this study, hydrothermal carbon (HTC) infused PbS nanocomposite thin films were deposited on glass substrates that were maintained at a temperature of 100 °C through a spray technique. The grain sizes observed for films with 2 and 3 sprays were calculated as 31.32 nm and 28.74 nm, respectively, and it was observed that grain sizes decreased as the number of sprays increased. The four-point probe technique was used to determine the electrical resistivity values. For 2 and 3 spray numbers, electrical resistivity values were measured as 0.33 Ωcm and 0.76 Ωcm, respectively.

Keywords: PbS Thin film, Hydrothermal carbon (HTC), Spray method, Electrical resistivity, Lattice strain

1. Giriş

Temiz ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik artan talep, araştırmacıları verimli hidrojen üretimi için yeni malzemeler ve teknolojiler keşfetmeye teşvik etmiştir [1-3]. Hidrojen yakıtı çevre dostu, yenilenebilir ve sıfır karbonlu bir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir [4] Hidrojen üretimi için fotoelektrokimyasal su bölme (PEC-WS) [5] tekniği temiz H₂ yakıtı üretmek için umut verici bir süreçtir. PEC-WS, su moleküllerini hidrojen (H₂) ve oksijen (O₂) gazlarına ayırmak için güneş ışığı ve uygun yarı iletken (SCs) elektrotları kullanır. Ne yazık ki, TiO₂ [6], WO₃ [7], ZnO [8], GaN [9] ve MgO [10] gibi birçok SCs elektrotu, yalnızca ultraviyole ışıkla uyarılabildikleri için güneş enerjili su ayrıştırma işlemi yoluyla hidrojen üretimindeki verimliliklerini sınırlayan büyük bir bant aralığına sahiptir [11]. Kurşun sülfür (PbS) kalkojenitler, 0.41 eV'luk dar bant aralığı [11,12] ve büyük eksiton Bohr yarıçapı [13] gibi özellikleriyle metal kalkojenit filmler arasında önemli bir yere sahiptir. Üstün yarıiletkenlik, elektriksel ve optik davranışlarıyla bilinen kalkojenid malzemeler, teknolojik cihazlardaki olası uygulamaları nedeniyle doğrudan dar bant aralıklı yarı iletken malzemedir [14-17]. Bu özellikler, düşük boyutlu PbS ince filmlerin sentezini kolaylaştıran elektronların ve hollerin önemli ölçüde kuantum hapsine izin verir [18]. PbS, elektron hol çiftlerinin yeniden birleşmesini önleyen mükemmel fotojenere taşıyıcı ayırma avantajı ile fotodetektörlerin ve fotokatalizörün performansını iyileştirmek için faydalıdır. Ayrıca, PbS nanoparçacıkları, enerji dönüşüm verimliliğini artırmak için kuantum dot güneş pillerinde tek bir foton birden fazla iletim elektronu üretebildiğinde ortaya çıkan çoklu eksiton üretimi (MEG) sergiler [19] ki, güneş pillerinin enerji dönüşüm verimliliğini artırmak için büyük bir potansiyele sahiptir [11]. Işığın yarı iletken malzemelerle etkileşime girme şekli, temel fenomenleri anlamamızı büyük ölçüde geliştirmiş ve çağdaş optoelektronik cihazların temelini oluşturmuştur. Bu teknolojiler akıllı pencereler, uzay araçları, elektrokataliz, kameralar, sokak lambaları, güneş cihazları ve askeri lazer sistemleri gibi çeşitli uygulamalara uyarlanmıştır [19]. Kızılötesi (IR) dedektörler [20-22], gaz sensörleri [23], amonyak algılama [24], biyolojik görüntüleme [25] mikroelektronik [26], diyot lazerler [27] ve güneş absorpsiyonu [28,29], güneş pilleri, fotokatalizörler, termoelektrik malzemeler, optoelektronik, biyolojik görüntüleme ve fotodetektörler gibi çeşitli uygulamalarda/cihazlarda kullanılan PbS ince filmler, düşük maliyetle üretilmekte ve geniş yüzeylere uygulanabilmektedir [11]. PbS, elektrokimyasal yöntem [30], sprej piroliz [31], spin kaplama [32], SILAR [33], kimyasal banyo biriktirme (CBD) [34], termal buharlaştırma [35] ve elektrodepozisyon [36] dahil olmak üzere çeşitli yöntemlerle hazırlanmıştır. Malzeme, alt tabakanın büyümesinden ve mukavemetinden etkilenir. Mükemmel optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle, birçok uygulama ince film faz geçişleri için çeşitli sentetik yöntemlere kapı açmaktadır [37]. Yüksek iyonik iletkenlikleri, geniş optik bant aralıkları ve iyi kontrol edilen elektrik iletkenlikleri nedeniyle yalıtkanlardan yarı iletkenlere kadar birçok uygulamada kullanılabilirler [38]. Bu yöntemler arasında sprej metodu, özellikle ekipman maliyetleri açısından basit ve etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Çözelti konsantrasyonu, alt tabakaların sıcaklığı, püskürtme hızı, hacim vb. gibi sentez parametrelerini optimize ederek PbS ince filmlerin kalitesi artırılabilir [19].

Çeşitli yöntemler kullanılarak hazırlanan PbS ince filmlerle ilgili son yayınlar, çeşitli uygulamalar için alt tabaka sıcaklığının oynadığı önemli rolü vurgulamaktadır. Motlagh ve ark. [39] RF-püskürtme tekniğiyle 150 nm kalınlığında PbS filmler geliştirmiş ve ardından bunları optik ve elektriksel özelliklerini önemli ölçüde etkileyen farklı sıcaklıklarda tavlamışlardır. Tavlama sıcaklığının artmasıyla karanlık akımdaki artış, PbS ince filmlerde taşıyıcı iletiminde kristalit düzenlemesinin önemli olduğunu gösterirken, daha yüksek tavlama sıcaklıklarıyla ışığa duyarlılığın azalması, filmlerde termal söndürmenin meydana geldiğini doğrulamaktadır. Dhlamini ve ark. [40] PbS ince filmleri, fotoluminesans özelliklerini etkileyen farklı sıcaklıklarda darbeli lazer biriktirme kullanarak hazırladılar. Tozlar ve ince film PbS nanoparçacıkları arasındaki PL emisyon zirvelerinin kırmızıya kayması kusur konsantrasyonundaki artışa bağlanırken, emisyondaki mavi kayma nanoparçacıkların sınırlı hacmindeki yüklü parçacıkların kuantum hapsine atfedilmiştir. Daha yüksek depolama sıcaklıkları ve artan parçacık boyutu, kırmızı kaymaya katkıda bulunur. El Madani vd. [41] farklı sıcaklıklarda PbS ince filmler üretmek için kimyasal banyo biriktirme (CBD) kullanmış, sıcaklık artışıyla birlikte tane boyutu artarken bant aralığı azalmıştır. PbS ince filmlerin CBD ile üretiminde, belirli zaman aralıklarında tiyoüre eklenmesi [42], Na₂SO₃

kullanılması [43], çözelti pH değişimi [44], tek, iki ve üç katmanlı PbS ince filmlerin üretimi [45] ile, daha kompakt ve iyi kristallenmiş filmler elde edildiği, boşluk veya iğne deliği oluşumu görülmemiştir. Ayrıca morfolojik olarak, son yıllarda çiçek benzeri PbS filmleri ilginç morfolojileri ve potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi görmüştür [46]. Çiçek benzeri morfolojiye sahip PbS filmi, diğer morfolojilerden daha yüksek bir elektrik iletkenliği gösterir; bu, termoelektrik cihazların üretimi için arzu edilen morfolojiye sahip PbS kristallerinin tasarımında potansiyel kullanıma sahip olabilir [47].

Çeşitli metal (Zn, Sb, Mn, Mg, Sr, Ni, Co ve Fe) veya carbon materyaller ile katkılama, PbS'nin fiziksel özelliklerini geliştirmek, safsızlıklar ve katkılama seviyeleri yoluyla elektriksel özelliklerini etkilemek için araştırılmıştır Dopant konsantrasyonunun katkı yarı iletken nanofilmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkilerinin araştırılması hem temel fizik hem de pratik uygulamalar için gereklidir [14, 48-51]. PbS hassaslaştırma mekanizması tartışma konusu olmaya devam ederken, oksijenin PbS fotoelektrik yanıt performansını artırmadaki rolü yaygın olarak kabul edilmektedir. Oksijenin PbS ince filmler üzerindeki etkisine ilişkin farklı bakış açıları sunulmuştur. Örneğin, Slater ve arkadaşları PbS'nin n-tipi özellikler sergilediğini ve oksidasyon sürecinin p-tipi bir oksit oluşumuyla sonuçlandığını öne sürmektedir. Bu oksit, tane sınırları boyunca yayılarak PbS taneleri ile sürekli n-p-n bariyerleri oluşturur ve böylece film direncini artırır. Işık aydınlatması altında, fotojenere elektronlar ve holler sırasıyla n-tipi ve p-tipi bölgelere hapsedilerek bariyer yüksekliğini azaltır ve iletkenliği artırır [52,53]. Harada ve ark., oksijenin bir elektron tuzağı görevi gördüğünü, fotojenere elektronları yakaladığını ve böylece fotojenere hollerin ömrünü uzattığını ve sonuç olarak fotoelektrik tepkiyi artırdığını öne sürmektedir [54,55]. Larramendi ve ark., oksijen ve tane yüzeyi kusurlarının varlığının tane yüzeyinde yeni bir taşıyıcı kanalın oluşmasına yol açtığını öne sürmektedir. Elektronlar, yüzeyde oluşan yüksek potansiyel bariyer nedeniyle kristal içinde hapsolür ve delikler bu kanaldaki birincil taşıyıcılar haline gelir [23,56-57]. Mohammad ve ark. [58] sprej piroliz kullanarak PbS ince filmler üzerinde ısıtmanın yapısal özelliklerden etkilenen sonuçlarını incelemişlerdir. Ayrıca, katalizöre ek olarak, elektrokatalizör hazırlamada bir diğer önemli bileşen de katalizör desteğidir.

Karbon sp, sp² ve sp³ bağlarını oluşturabilmektedir, çünkü sadece karbonun iç p-elektronları yoktur. Bu nedenle nano boyutlardan makro boyutlara kadar değişebilmekte olan birkaç çeşit allotropik yapısı ile birlikte, bir çok nanotekstürel düzenlemeler ile eşsiz özellik gösterebilmektedir [59]. Biyokütlenin hidrotermal karbonizasyon (HTC) işlemi, grafitleştirilemeyen amorf karbonlara (biyoçar) yol açar. Bunların özellikleri, reaksiyon süresi, sıcaklık ve ortamın yanı sıra biyokütle bileşimine de büyük ölçüde bağlıdır. Biyoçarın fosil kömür ve kok kömürüne göre bir avantajı, kimyasal saflığıdır, çünkü biyoçar neredeyse hiç kükürt veya ağır metal içermediği gibi azot ve kül içeriği de düşüktür. Ayrıca, dönüşüm parametrelerine bağlı olarak, biyoçarların aromatisasyon derecesi daha düşüktür ve bu nedenle daha yüksek reaktiviteye ve daha yüksek gözenekliliğe sahiptir [60]. Bu yeni karbonlu malzemeler karbon fiksasyonu, su arıtma, yakıt hücresi katalizi, enerji depolama, CO₂ tutma, biyo-görüntüleme, ilaç dağıtımı ve gaz sensörleri gibi birçok alanda umut verici uygulamalar göstermiştir. Glikozdan elde edilen HTC'nin verimli bir şekilde birikmesi, pozitif yük ile negatif yüklü karbon öncülleri arasındaki elektrostatik çekim sayesinde hızlandırılabilir [61]. Metal oksit yüzeyine sabitlenmiş iyonik oksijen türleri (O₂, O) indirgeyici gaz molekülleriyle reaksiyona girdiğinde, hapsolmüş elektronlar kristal tanelerine geri salınır, tane sınırındaki potansiyel engeller azalır ve direnç önemli ölçüde düşer [62,63]. Yani, bazı azot fonksiyonel gruplarının varlığı, biyoçar ile yüklü parçacıklar arasındaki tersinir redoks reaksiyonlarını ve adsorpsiyon mekanizmalarını iyileştirir [64,65] ve yüksek poliaromatik derece, yüksek elektrik iletkenliğine yol açar [66]. Bu karbonlu küreler, kalsinasyondan sonra ilginç elektriksel özellikler göstermiş ve bataryalar için anot malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu malzemeler, mükemmel özgül kapasitans, alan kapasitansı, döngüsel performans, hacimsel kapasitans ve tersinir kapasite göstermiştir [67-69]. Bu malzemeler, boya duyarlı güneş pilleri için karşı elektrot olarak [70] ve hatta dolaylı karbon yakıt pilleri için verimli bir yakıt olarak incelenmiştir [71]. Karbonlu küreler ayrıca beklenmedik bir içsel floresansa sahiptir [72]. Fotoluminesans verimliliklerinin boyuta bağlı olması nedeniyle, sentezlenen dotların çoğu verimli bir görünür emisyon göstermez. Kuantum noktaları, farklı dalga boylarında uyarıldıklarında görünür aralıkta emisyon sergiler. Buna göre, elektro-oksidasyon için katalizör desteklerinin olmazsa olmazları

yüksek elektrik iletkenliği, yüksek yüzey alanı ve kimyasal kararlılıktır [73,74]. Yukarıda belirtilen PbS nanopartiküller ile katılanan HTC'ların bu gözenekli spesifik yüzey alanları ve hacimleri sayesinde, PbS'nin fotojenere elektronları ve holleri için bariyer yüksekliğini azaltma ve dolayısı ile iletkenliğini artırma etkisi üzerine, araştırmalarımıza göre literatürde bir çalışma yapılmamıştır. Bu nedenle, çalışmada amacımız, HTC katılanan-PbS nanokompozit ince filmlerin, sprej sayısına bağlı elektriksel özellikleri ile yapısal karakterizasyonu arasındaki ilişkiye bağlı olarak, kullanım alanlarını tartışmaktır.

2. Materyal ve Metod

Deney 3 aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada hidrotermal karbonların üretimi, ikinci aşamada HTC@PbS çözeltisinin hazırlanması ve son aşama ise sprej sayısına bağlı HTC@PbS nanokompozit ince filmlerin büyüülmesidir.

İlk önce 100 ml beherde, 80 ml saf suya 8 gr glikoz eklenir ve 5 dk boyunca 600 rpm'de manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığında 15 dk boyunca ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilir ve çözelti otoklav içerisinde alınarak 180 °C'de 18 saat fırında bekletilir. Soğuduktan sonra fırından çıkarılır, filtrelenerek saf su ile yıkanır ve son olarak etüvde 50 °C'de kuruyana kadar bekletilerek HTC'ler elde edilir.

İkinci aşamada, 20 ml distile suda 0.02 Molar PbNO₃ oda sıcaklığında 30 dk. boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Bir başka beherde 10 ml distile suda 0.648 gr. NaOH oda sıcaklığında 20 dk. boyunca karıştırılır ve sonra her iki beherdeki çözelti 100 ml behere alınarak, 10 dk boyunca karıştırılıp homojen bir çözelti elde edilir. Başka bir beherde ise 20 ml distile suda 0.002 gr HTC 100 °C de 500 rpm'de manyetik karıştırıcıda 5 saat karıştırılır ve 100 ml'lik çözelti üzerine eklenir. Başka bir beherde ise 0.05 Molar thiourea [(NH₂)₂CS] 10 ml distile suda oda sıcaklığında 10 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve 100 ml' lik karışımın içerisine damla damla mikropipet yardımı ile manyetik karıştırıcıda 30 dk. boyunca karıştırılır. Bu süre boyunca çözeltinin rengi koyu gri renge doğru değişme göstermiştir.

Son aşamada ise, ısıtıcı üzerine yerleştirilen cam substratların sıcaklıkları 100 °C'ye ulaşınca, cam substratlar ile yüzeye dik açı yapan nozul arasındaki uzaklık 10 cm olacak şekilde ayarlanarak, hava gazı ile 2 ve 3 püskürtme için HTC@PbS ince filmler üretilmiştir.

Yüzey morfolojileri, bileşim analizleri ve kristal yapıları sırası ile FESEM, EDX ve XRD ile karakterize edilmiştir. 2 puf ve 3 puf HTC@PbS ince filmlerin kalınlıkları ise Mitutoyo SurfTest Ver2.00 cihazı ile ölçülmüştür. Elektriksel özdirenç değerleri ise kontaklar arası 1 mm alınarak oda sıcaklığında karanlık ortamda Keithley 2400 sourcemeter ve Keithley 2100/220 Multimetre ile 0.4-1.4 volt aralığında akım-voltaj (I-V) ölçümlerinden hesaplanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Yapısal Özellikler

HTC@PbS ince film süperkapasitör elektrot yapılarının 2 and 3 sprej sayısına bağlı XRD desenleri Şekil 1'de verilmiştir. Buna göre yapı içerisinde 23.39°, 26.03°, 30.17°, 43.47° ve 50.98° kırınım açılarında sırası ile (1 1 1), (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) Miller düzlemlerine sahip a=b=c= 5.9300 Å kübik yapıli PbS kristallerinin oluşumu gözlenmiştir (PDF Card No.: 00-002-0699). Bunun yanı sıra hava gazı ile püskürtüldüğü için yapı içerisinde düşük yoğunluklu 29.76° ve 37.44° kırınım açılarında sırası ile (2 1 1) ve (2 1 2) Miller düzlemleri, kristal yapı parametreleri a=8.4500 Å, b=5.3800 Å, c= 6.9300 Å olan ortorombik kristal yapıli PbSO₄ (PDF Card No.: 00-001-0867) kristallerinin oluşumu da gözlenmiştir. 2θ=14.8°, 16.8° ve 22.6° kırınım açılarında sırası ile (1-10), (110) and (200) Miller düzlemleri ise HTC yapıları işaret etmektedir [75]. Kısaca, Şekil 1'de, ince filmlere ait XRD grafiklerinin polikristal PbS fazını gösterdiği belirlenmiştir. Oksit fazının varlığı yapıda sferülit kristallerinin oluşumuna yol açar. Ortalama kristal boyutları (D) en şiddetli pik üzerinden Debye-Scherrer's eşitliği Eşitlik 1 ile hesaplanmıştır.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Burada λ , θ , β sırasıyla kullanılan X-ışınının dalga boyu, Bragg açısı ve radyan cinsinden yarı-maksimum pik genişliğidir. Dislokasyon yoğunluğu (δ) Eşitlik 2 ile hesaplanmıştır. Bu denklem, daha küçük kristalit boyutlarının daha yüksek dislokasyon yoğunluklarına karşılık geldiğini ve daha yüksek derecede yapısal kusurları yansıttığını göstermektedir.

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (2)$$

Birim alan başına kristal sayısı (N) ise Eşitlik 3 kullanılarak elde edilir.

$$N = \frac{t}{D^3} \quad (3)$$

Burada t film kalınlığıdır. Örgü gerilimi (Lattice Strain, ε) ise Eşitlik 4 ile hesaplanmıştır.

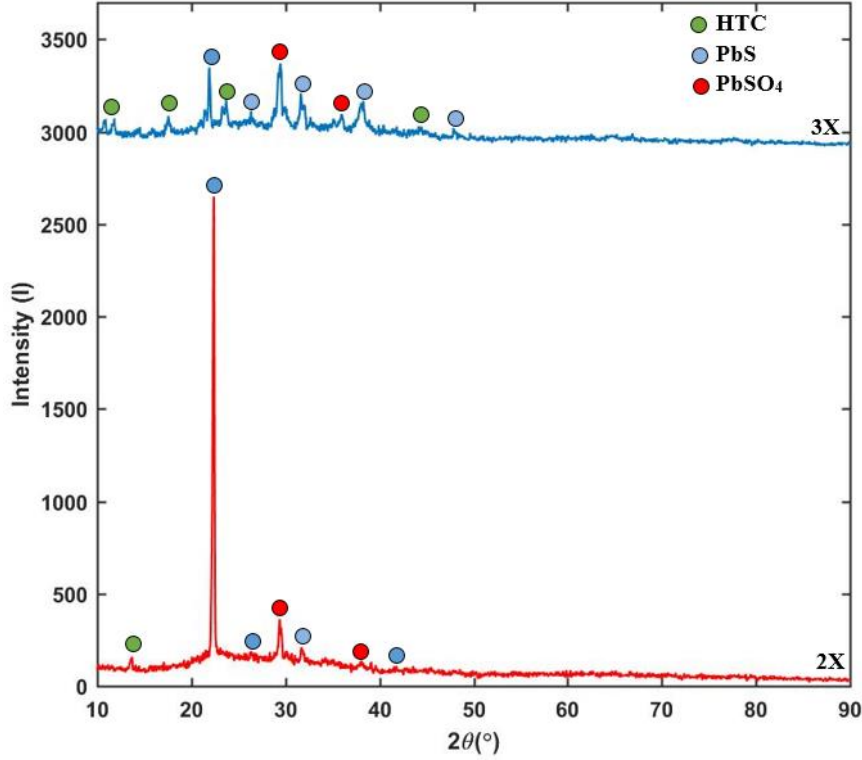
$$\varepsilon = \frac{\beta \cot \theta}{4} \quad (4)$$

HTC@PbS ince filmlerin 2 ve 3 puf sprej sayılarına bağlı olarak tane boyutları, dislokasyon yoğunlukları, birim alan başına kristallenme sayıları ve örgü gerilmeleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. HTC@PbS ince filmlerin sprej sayılarına bağlı tane boyutu, örgü gerilimi, birim alan başına dislokasyon yoğunluğu ve kristallenme sayısı.

Sprej Sayısı	Tane Boyutu (D, nm)	Örgü Gerilimi (ε)	Dislokasyon Yoğunluğu (δ , line/nm ²)	Birim Alan Başına Kristallenme Sayısı (N, 1/nm ²)
2	31.32	6.33x10 ⁻³	1.01x10 ⁻³	9x10 ⁻²
3	28.74	7.05 x10 ⁻³	1.21x10 ⁻³	16.6x10 ⁻²

Yücel' in [76] kimyasal banyo depolama metodu ile farklı miktarlarda sürfaktan içeren PbS ince filmleri üretmişlerdir. Sürfaktan miktarının artması ile PbS ince filmleri için tane boyutları 12.57 nm' den 5.43 nm'ye azalırken, örgü gerilmeleri 2.88x10⁻³'den 6.66x10⁻³' e artmaktadır. Kurtaran' ın [77] ultrasonik kimyasal püskürtme tekniği ile 370 °C taban malzeme sıcaklığında mikroskop camı üzerine farklı molariteli Pb katkısı ile kaplanmış olduğu PbS ince filmleri için, molar oranın artması ile tane boyutları 177 nm' den 152 nm'ye azalmakta iken, örgü gerilmeleri 3.192x10⁻³'den 4.328x10⁻³'e arttığı gözlenmiştir.

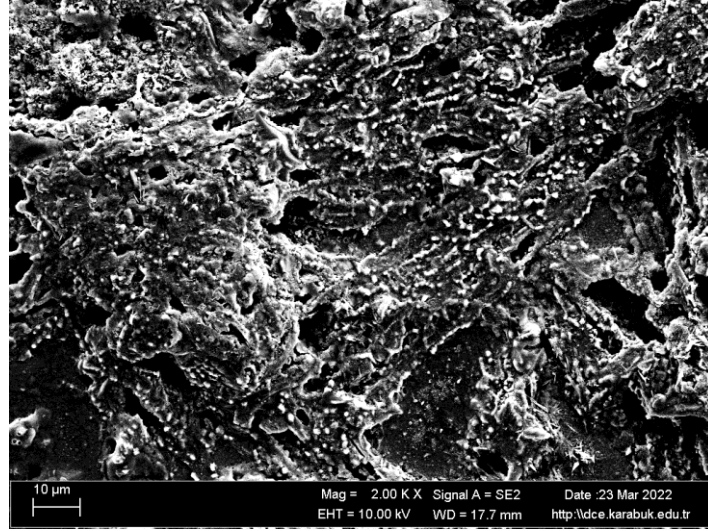


Şekil 1. HTC@PbS ince filmlerin sprej sayısına bağlı XRD desenleri.

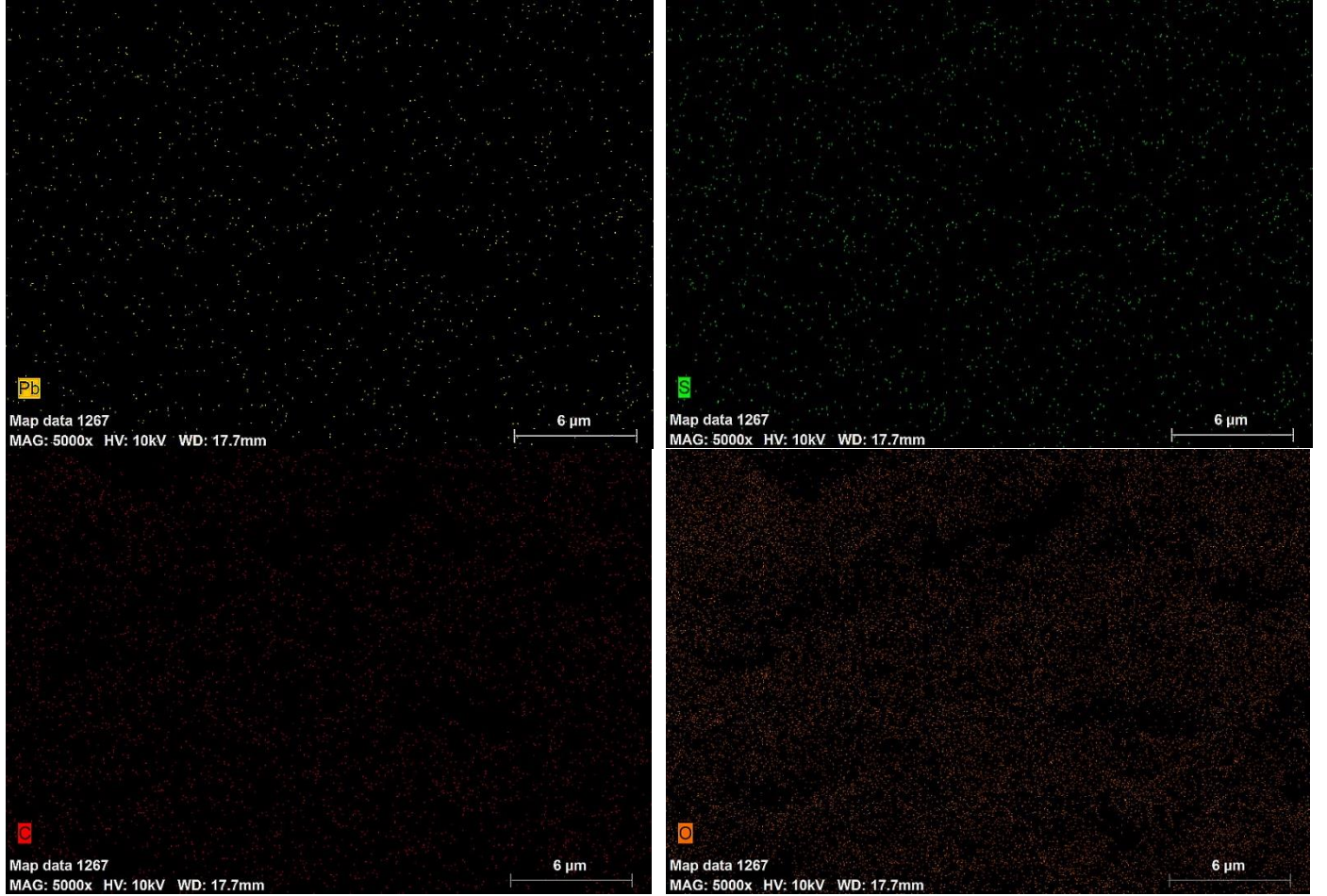
Aynı şekilde Kumar ve arkadaşlarının [19] nebulizör sprej piroliz metodu ile cam substratların sıcaklığını 175 °C' den 300 °C'ye artırarak elde ettikleri PbS ince filmleri için tane boyutları 65 nm' den 72 nm' ye artarken, örgü gerilmelerinin 2.04×10^{-3} ' den 1.84×10^{-3} 'e azaldığı görülmektedir. Her iki çalışmada da, substrat sıcaklığının fazla olması tane boyutlarının irileşmesini sağladığı için bu çalışmada elde edilen değerlerden oldukça yüksek olmakla birlikte, örgü gerilmeleri de düşüktür. Ayrıca Chandekar ve arkadaşları [78] ve Makhlof ve diğerleri [79] tarafından sprej piroliz metoduyla cam substratlar üzerine üretilen sırası ile Gd⁺³ katkılı PbS ve SnS katkılı PbS ince filmleri üretmişlerdir. Buna göre, elde ettikleri ortalama tane boyutları sırası ile, artan Gd⁺³ miktarı ile 15.5 nm' den 20.8 nm' ye artarken, SnS miktarının artması ile 25.24 nm' den 23.14 nm' ye kadar azaldığı gözlenmiştir ve bu çalışmada hesaplanan tane boyutu değerleri ile oldukça uyumludur.

3.2. EDX Haritalama ve Yüzey Morfolojileri

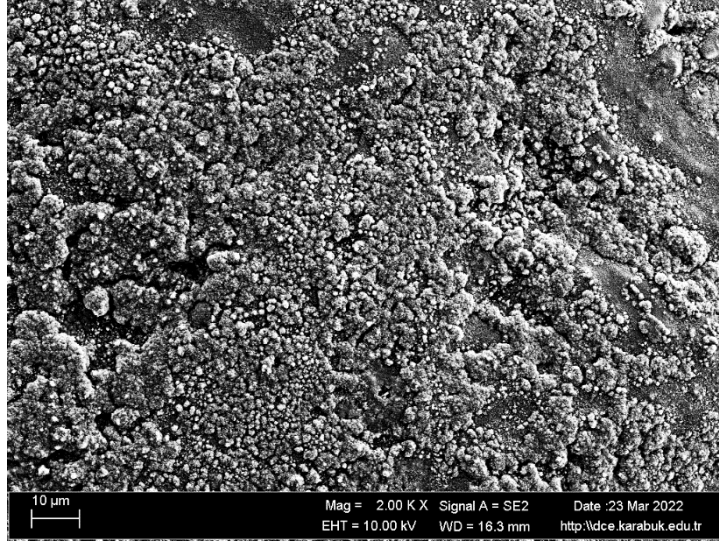
2 ve 3 puf sprej için üretilen HTC@PbS ince filmlerin yüzey morfolojileri ve EDX haritalama analizleri Şekil 2' de verilmiştir. FESEM görüntülerine bakıldığında, sprej sayısı artışının filmlerin yüzey yapısını değiştirdiği gözlemlenmiştir. Buna göre cam taban malzemelerin sıcaklığının 100 °C' de olması filmlerin yoğun ve homojen bir yüzey morfolojisine sahip olduğunu göstermektedir. 2 puf sprejde yüzeyin bazı bölgeleri boşluklu, küçük küreler şeklinde ve tabakalı yapışkan ağ şeklinde bir görüntüye sahiptir. 3 puf sprejde ise filmin bazı bölgeleri küçük küreler halinde olmakla birlikte, bazı bölgelerinde küçük karnabahar dallarına benzer yapıların oluşumu görülmektedir. Sprej sayısındaki artışla birlikte, çekirdeklenme hızına bağlı olarak PbS nanoparçacıklarının yoğunluğunun yükseldiği ve film yüzeyindeki boşlukların azaldığı ifade edilebilir.



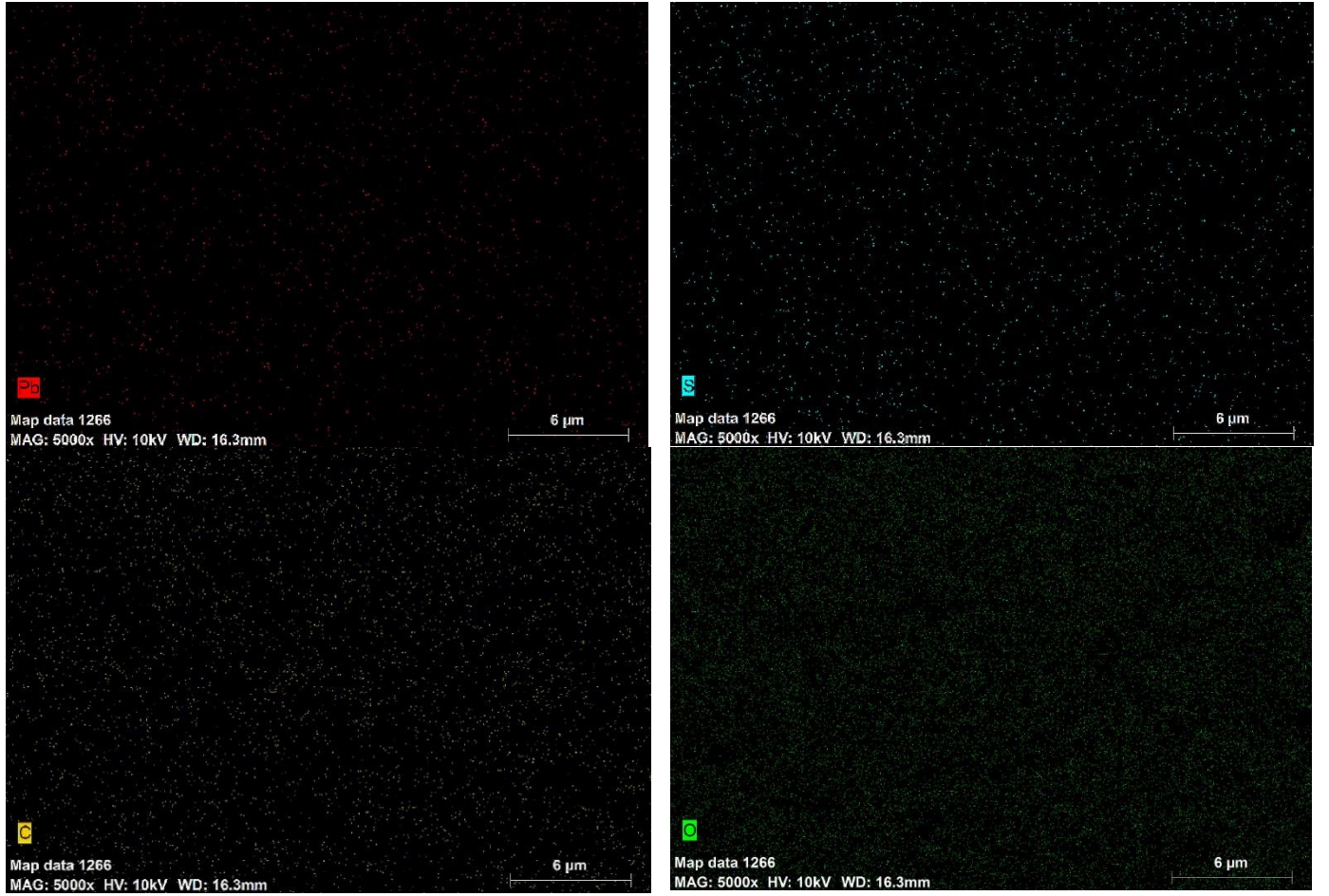
(a)



(b)



(c)

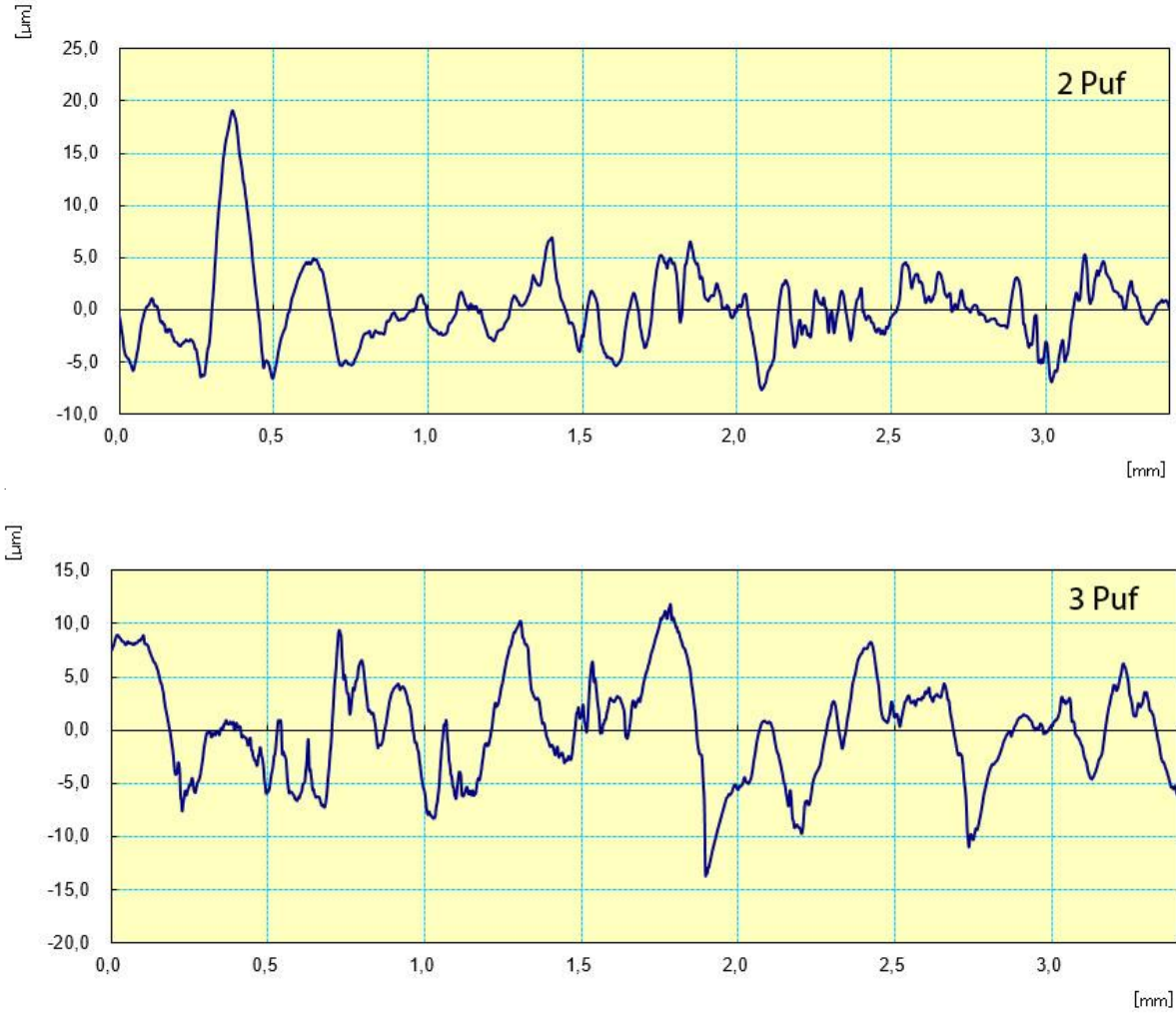


(d)

Şekil 2. HTC@PbS ince filmlerin sprej sayısına bağlı FESEM görüntüleri a)2 puf; c)3 puf ve EDX elementel haritalamaları b)2 puf; d) 3 puf.

3.3. Elektriksel Özellikler

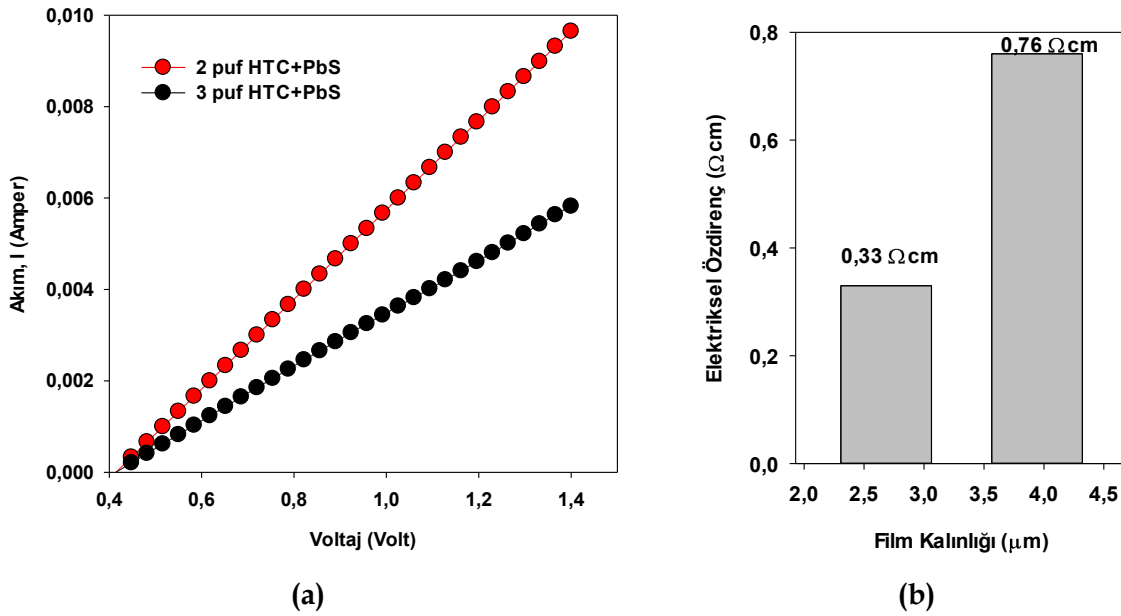
Elektriksel özdirenç, yarı iletken materyallerde elektron taşıyıcılar hakkında kritik bir işlev sunar. HTC@PbS ince filmlerin akım-voltaj (I-V) ölçümleri, Keithley 2400 ölçüm cihazı ile 2100/220 Keithley multimetre kullanılarak dört nokta tekniği (four point probe) ile 0.4 V - 1.4 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan probelerin çapı 0.5 mm'dir. Probelar arasında 1 mm'lik bir mesafe bırakılarak gümüş pasta ile hazırlanmış kontaklara temas ettirilmiştir. Tüm ölçümler, oda sıcaklığında ve karanlık bir ortamda yapılmıştır. Elektriksel özdirenç değerlerinin hesaplanabilmesi için filmlerin kalınlıkları Mitutoya SurfTest Ver2.00 cihazı ile ölçülmüştür. Elde edilen film kalınları 2 and 3 puf sprej için sırası ile 2684 nm ve 3943 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 3'de görüldüğü üzere, artan sprej sayısı ile film kalınlıkları da artmıştır.



Şekil 3. HTC@PbS ince filmlerin sprej sayısına bağlı film kalınlıkları.

HTC@PbS ince filmlerin sprej sayısına bağlı elektriksel özdirenç değerleri film kalınlıkları yardımıyla Eşitlik 5 kullanılarak belirlenmiştir. Bu bağlamda ρ elektriksel özdirenç (Ωcm), I akım (A), V voltaj farkı (Volt), t ise film kalınlıklarını göstermektedir. HTC@PbS ince filmlerin sprej sayısına bağlı I-V ve ρ - t grafiklerine Şekil 4 (a ve b) de yer verilmiştir.

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) \quad (5)$$



Şekil 4. HTC@PbS ince filmlerin sprej sayısına bağlı (a) I-V eğrileri; (b) ρ -t grafiği.

Buna göre I-V grafiği lineer olarak değişim göstermektedir. Sprej sayısının artması doğal olarak film kalınlığını da artırmakla birlikte, ρ değerlerinin de arttığı görülmektedir. Çünkü, sprej sayısına bağlı olarak üretilen HTC@PbS ince filmlerin polikristal yapıları ve film tabakalarındaki O, C, S elementlerini içeren alt tabakaların özel iletkenliğinden dolayı tipik bir davranış göstermektedir. Yarı iletkenin bant aralığı bölgesinde bulunan bu tuzak durumları, tuzaklanmış elektronların iletim bandına yeniden girmesini sağlar. Işık yok iken, elektron hareketi tuzak durumları arasında atlama yoluyla gerçekleşirken, uygulanan voltaj hollerin valans bandı durumları boyunca hareket etmesini sağlar [17]. Filmlerin yapısal özellikleri de göz önünde bulundurulur ise, püskürtme sayısının artması ile dislokasyon yoğunluğu (δ) ve örgü gerilmeleri (lattice strain, ϵ) de artmıştır. Yani, tane boyutu azaldıkça yüzey atom hareketliliği ve difüzyonu önemli ölçüde azalmıştır [17]. Film kalınlıklarının artması sonucunda, e-e veya e-defect saçılmaları nedeniyle elektronların alacakları serbest yolun kısalması özdirenç değerini de artırmaktadır. Chalapathi ve arkadaşları [80], 0; 10; 20; 30; 40 mM artan EDTA konsantrasyonuna bağlı kimyasal banyo depolama ile ürettikleri PbS ince filmlerin özdirenç değerlerini sırası ile 0.49; 0.79; 1.28; 1.31; 1.92 $\Omega \cdot \text{cm}$ olarak bulmuşlardır. Yine başka bir çalışmalarında [81] 60-60 °C; 30-60 °C ve 60-30 °C şeklinde kimyasal banyo depolama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak ürettikleri PbS ince filmlerin elektriksel özdirenç değerlerini sırası ile 0.36; 0.33 ve 0.56 $\Omega \cdot \text{cm}$ olarak elde etmişlerdir ki; her iki çalışmalarında da bulmuş oldukları elektriksel özdirenç değerleri, bu çalışmada elde edilen elektriksel özdirenç değerleri ile oldukça uyumludur.

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, 100 °C'de cam substratlar üzerine sprej sayısına bağlı olarak üretilen HTC katkılı PbS ince filmlerin yapısal, morfolojik ve elektriksel özelliklerindeki değişimler göz önünde bulundurulur ise, malzemenin çeşitli elektronik uygulamalar için çok yönlülüğünün altını çizmiştir. Filmlerin polikristal yapıda olması, tuzak durumlarının artmasına sebep olmuştur. Filmlerin polikristal yapıda olması, tuzak durumlarının artmasına sebep olmuştur. Özellikle katılanan HTC'nin PbS filmlerin elektriksel özdirenç değerlerini azalttığı görülmektedir ki, bu durum elektriksel iletkenliğinin artması ile elektrokatalizörlerde kullanım avantajı sunmaktadır. Yine, iletkenliklerine bağlı olarak HTC katkılı PbS nanomalzemelerin boya duyarlı güneş pilleri için karşı elektrot olarak, süperkapasitör ve batarya elektrotları olarak ve dolaylı karbon yakıt pilleri için enerji dönüşümüne yönelik olarak, sürdürülebilir uygulamalar için kullanılabilir. Karbonlu küreler (HTC) ayrıca beklenmedik bir içsel floresansa sahip olmalarından dolayı, fotoluminesans verimliliklerinin boyuta bağlı olarak, yeni nesil optoelektronik sensörler, solar enerji

kollektörleri, su arıtma, biyo-görüntüleme, seçici yüzey cihazları, IR ve IR yakını dedektörler vb. cihazlarda kullanılabilir. PbS yapısının yüksek reaktivitesi ve HTC yapısının yüksek gözeneklilik sinerjisinin birleşmesi ile özellikle gaz sensörleri gibi birçok alanda umut verici uygulamalar sağlayabilir.

Teşekkür

Bu çalışma Karabük Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından KBÜBAP-25-YL-020 proje kodu ile desteklenmiştir. Yazarlar KBÜ-BAP birimine finansal desteklerinden dolayı teşekkür eder. Ayrıca deneysel çalışmalar sırasında kullanılan ekipmanlar için Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü'ne teşekkür ederiz

Katkı Beyanı

Fatmah Talal Munshid MUNSHID: Araştırma tasarımı, literatür taraması ve değerlendirilmesi, veri toplama, veri analizi, verilerin ve analizlerin doğrulanması, makalenin yazılması.

Fatma MEYDANERİ TEZEL: Literatür taraması ve değerlendirilmesi, veri toplama, veri analizi, verilerin ve analizlerin doğrulanması, bulguların yorumlanması, makalenin yazılması.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makalenin yazarları herhangi bir kurum, kuruluş, kişi ile kişisel ve finansal çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedirler."

Kaynaklar

- [1] Dutta S, Indra A, Feng Y, Han H&Song T. Promoting electrocatalytic overall water splitting with nanohybrid of transition metal nitride-oxynitride. Appl. Catal. B: Environ. 2019;241:521-527.
- [2] Guan J, Li C, Zhao J, Yang Y, Zhou W, Wang Y&Li GR. FeOOH-enhanced bifunctionality in Ni₃N nanotube arrays for water splitting. Appl. Catal. B: Environ. 2020;269:118600.
- [3] Guo Y, Park T, Yi JW, Henzie J, Kim J, Wang Z, ... & Yamauchi Y. Nanoarchitectonics for transition-metal-sulfide-based electrocatalysts for water splitting. Adv. Mater. 2019;31(17):1807134.
- [4] Ahmed A, Al-Amin AQ, Ambrose AF & Saidur R. Hydrogen fuel and transport system: A sustainable and environmental future. Int. J. Hydrogen Energy 2016;41(3):1369-1380.
- [5] Luo J, Zhang S, Sun M, Yang L, Luo S & Crittenden JC. A critical review on energy conversion and environmental remediation of photocatalysts with remodeling crystal lattice, surface, and interface. ACS Nano, 2019;13(9):9811-9840.
- [6] Fujishima A&Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nat. 1972;238(5358):37-38.
- [7] Su J, Feng X, Sloppy JD, Guo L & Grimes CA. Vertically aligned WO₃ nanowire arrays grown directly on transparent conducting oxide coated glass: synthesis and photoelectrochemical properties. Nano Lett. 2011;11(1):203-208.
- [8] Wei Y, Ke L, Kong J, Liu H, Jiao Z, Lu X, ... & Sun XW. Enhanced photoelectrochemical water-splitting effect with a bent ZnO nanorod photoanode decorated with Ag nanoparticles. Nanotechnol. 2012;23(23):235401.
- [9] AlOtaibi B, Harati M, Fan S, Zhao S, Nguyen HPT, Kibria MG & Mi Z. High efficiency photoelectrochemical water splitting and hydrogen generation using GaN nanowire photoelectrode. Nanotechnol. 2013;24(17):175401.
- [10] Mageshwari K, Mali SS, Sathyamoorthy R&Patil PS. Template-free synthesis of MgO nanoparticles for effective photocatalytic applications. Powder Technol. 2013;249:456-462.

- [11] Ibrahim M, Zayed M, Ahmed AM, Ghanem MA, Shaban M, Abd Elkhaliq S&Mohamed F. Synthesis and characterization of Mo-doped PbS thin films for enhancing the photocatalytic hydrogen production. *Mater. Chem. Phys.* 2024;315:128962.
- [12] Yücel Y&Beleli B. The role of high Mg level as a dopant on the PbS nanostructures grown by the CBD method. *Mater. Res. Express.* 2018;5(5):056408.
- [13] Castillo-Sanchez YB & Gonzalez LA. Chemically deposited PbS thin films by reaction media with glycine for use in photovoltaics. *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 2021;121:105405.
- [14] Vidhya P, Shanmugasundaram K, Sasikala T, Akila T, Balasubramani V, Rajamanikam AT, ... & Khan A. Optimization of PN junction diode using crack-free PbS thin films: The role of Y³⁺ doping via jet nebulizer spray pyrolysis. *Phys. B: Condens. Matter.* 2025;699:416836.
- [15] Shaafi NF, Muzakir SK, Aziz SB, Kadir MFZ & Thanakodi S. The effect of activated carbon additives on lead sulphide thin film for solar cell applications. *J. Alloys Compd.* 2021;864:158117.
- [16] Yücel E&Yücel Y. Effect of doping concentration on the structural, morphological and optical properties of Ca-doped PbS thin films grown by CBD. *Optik.* 2017;142:82-89.
- [17] Vidhya P, Shanmugasundaram K, Thirunavukkarasu P, Govindaraj T, Balasubramani V, Yogeswari B & Karuppusamy M. Enhancement of optoelectronic properties of PbS thin films grown by Jet nebulizer spray pyrolysis technique for photodetector applications: an impact of substrate temperature. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2023;34(12):1023.
- [18] Khan ZR & Shkir M. Improved opto-nonlinear and emission properties of spray pyrolysis grown Nd: PbS nanostructured thin films. *Phys. B: Condens. Matter.* 2022;627:413612.
- [19] Kumar SS, Valanarasu S, Isaac RR, Juliet AV, Ganesh V&Yahia IS. Enhanced photodetection properties of PbS thin films prepared via nebulizer spray pyrolysis (NSP) technique: Effect of coating temperature. *J. Phys. Chem. Solids.* 2025;206:112811.
- [20] Alghoraibi I. Influence of the DEA Concentration on Structural and Optical Properties of Nanodot PbS Thin Films Growth by Chemical Solution Deposition: Unveiling Dual Optical Absorption Edges. *J. Nanomater.* 2024;2024(1):9504522.
- [21] Hone FG & Dejene FB. Six complexing agents and their effects on optical, structural, morphological and photoluminescence properties of lead sulphide thin films prepared by chemical route. *J. Lumin.* 2018;201:321-328.
- [22] Mohamed WS, Ali HM, Adam AG & Shokr EK. Vacuum-evaporated PbS:0.03 Zn thin films with varying thicknesses for environmental applications. *Opt. Mater.* 2024;148:114885.
- [23] Huang Z, Li R, Huan Z, Yu M, Lv Q, Osman SM, ... & Liu J. Effect of oxide layer state on the photoelectric properties of thermally sensitized PbS thin films. *Opt. Mater.* 2024;150:115289.
- [24] Kaur G, Beatriceveena TV, Jayaraman V, & Gnanasekar KI. Understanding of ammonia detection of PbS in inert ambient: Experimental and computational approach. *Appl. Surf. Sci.* 2019;495:143605.
- [25] Paulraj K, Ramaswamy S, Chidhambaram N, Algarni H, Shkir M, & AlFaify S. Investigation of samarium-doped PbS thin films fabricated using nebulizer spray technique for photosensing applications. *Superlattice Microst.* 2020;148:106723.
- [26] Hone FG, & Dejene FB. Chemosynthesis of nanostructures lead sulphide thin films from triethylamin (Et₃N) complexing agent. *Inorg. Chem. Commun.* 2020;111:107583.
- [27] Heiba ZK, Mohamed MB, El-Naggar AM, Badawi A, & Elshimy H. Structural and the optical characteristics of PbS_x thin films. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2022;33(29):23270-23281.
- [28] Althagafi TM, Heiba ZK, Ahmed SI, Elshimy H, & Mohamed MB. Tailoring wide band gap PdS thin film doped with Cd ions using spin coating. *Opt. Quantum Electron.* 2023;55(8):735.
- [29] Devi SC, Balu AR, Devi BS, Suganya M, Sriramraj M, Devendran K, & Adityan S. Improved optoelectronic, electrochemical and nonlinear optical properties of PbS thin films doped with Sr²⁺ ions. *Mater. Sci. Eng.: B.* 2023;297:116797.
- [30] Yang YJ. A novel electrochemical preparation of PbS nanoparticles. *Mater. Sci. Eng.: B.* 2006;131(1-3):200-202.
- [31] RaviShankar S, Balu AR, Anbarasi M, & Nagarethinam VS. Influence of precursor molar concentration on the structural, morphological, optical and electrical properties of PbS thin films deposited by spray pyrolysis technique using perfume atomizer. *Optik.* 2015;126(20):2550-2555.

- [32] Ma C, Shi C, Lv K, Ying C, Fan S, & Yang Y. Gradient-band-gap strategy for efficient solid-state PbS quantum-dot sensitized solar cells. *Nanoscale*. 2019;11(17):8402-8407.
- [33] Gamit CL, Bhavsar VK, & Patel T. Investigation on Optical Properties of Silar-Grown Highly Oriented Lead Sulphide (PbS) Thin Films. In: ITM Web of Conferences: International Conference on Multidisciplinary Approach in Engineering, Technology and Management for Sustainable Development, EDP Sci. 2024;65:04004.
- [34] Jang JW, Lee SM, & Cho YS. Effective two-step chemical deposition for homogeneous lead sulfide thin films on a flexible polymer substrate. *Thin Solid Films*, 2019;679:1-7.
- [35] Gaur J, Sharma HK, Tyagi S, Tyagi C, Vashishtha P, Sharma SK, & Singh BP. Enhancement of photosensitivity of thermally evaporated crystalline PbS thin films by low energy oxygen ions implantation. *Nano Express*. 2020;1(2):020044.
- [36] Aghassi A, Jafarian M, Danaee I, Gobal F, & Mahjani MG. AC impedance and cyclic voltammetry studies on PbS semiconducting film prepared by electrodeposition. *J. Electroanal. Chem.* 2011;661(1):265-269.
- [37] Mohamed HA. p-Type transparent conducting copper-strontium oxide thin films for optoelectronic devices. *E.P.J. Appl. Phys.* 2011;56(3):30301.
- [38] Balaji M, Chandrasekaran J, & Raja M. Role of substrate temperature on MoO₃ thin films by the JNS pyrolysis technique for P-N junction diode application. *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 2016;43:104-113.
- [39] Motlagh ZA, & Araghi MEA. Effect of annealing temperature on optical and electrical properties of lead sulfide thin films. *Mater. Sci.Semicon. Proc.* 2015;40:701-707.
- [40] Dhlamini MS, Terblans JJ, Ntwaeaborwa OM, Ngaruiya JM, Hillie KT, Botha JR, & Swart HC. Photoluminescence properties of powder and pulsed laser-deposited PbS nanoparticles in SiO₂. *J. Lumin.* 2008;128(12):1997-2003.
- [41] El madani A, Essajai R, Qachaou A, Raidou A, Fahoume M, & Lharch M. The temperature effect on the physical properties of PbS thin films produced by the chemical bath deposition (CBD) technique. *Adv. Mater. Process. Tec.* 2022;8(3): 3413-3424.
- [42] Önal M, Altıokka B. (2020). Chemical Bath Deposition of PbS Thin Films. *MJST*. 2020;6(2): 94-98.
- [43] Yıldırım AK. Kimyasal Banyo Depolama Yöntemi ile Üretilen PbS İnce Filmleri Üzerine Tavlamanın Etkileri. *FÜMBD*. 2020;32(2):415-423.
- [44] Yıldırım A K, Altıokka B. Farklı molaritede Pb(NO₃)₂ çözeltisi kullanılarak kimyasal banyo depolaması yöntemi ile elde edilen Pbs filmlerin bazı fiziksel özellikleri. *DÜFED*. 2018;7(1): 42-49.
- [45] Yıldızay H. Pinhole-Free PbS thin films obtained by chemical bath deposition method. *BSEUFBD*. 2021;8(2): 1017-1023.
- [46] Davar F, Mohammadikish M, Loghman-Estarki MR, Masteri-Farahani M. Synthesis of micro-and nanosized PbS with different morphologies by the hydrothermal process. *Ceram. Int.* 2014;40(6): 8143-8148.
- [47] Jin R, Chen G, Wang Q, Pei J, Wang G, Wang L. Flowerlike PbS microcrystals: citric acid assisted synthesis, shape evolution, and electrical conductivities. *EurJIC*. 2010;2010(36):5700-5708.
- [48] Zheng X, Gao F, Ji F, Wu H, Zhang J, Hu X, Xiang Y. Cu-doped PbS thin films with low resistivity prepared via chemical bath deposition. *Mater. Lett.* 2016;167(7):128-130.
- [49] Yücel E, Yücel Y. Fabrication and characterization of Sr-doped PbS thin films grown by CBD. *Ceram. Int.* 2017;43(1): 407-413.
- [50] Moreno OP, Pérez RG, Portillo MC, Lima LC, Téllez GH, Rosas ER. RETRACTED: Morphological, structural, optical and electrical properties of PbS nanocrystals doped with Fe²⁺ grown by chemical bath. *Optik*. 2017;127(22): 10273-10282
- [51] Kul M. Characterization of PbS film produced by chemical bath deposition at room temperature. *ESTUBTDB*. 2019;7(1): 46-58.
- [52] Yan S, Yang Q, Feng S, Shen J, Yang J, Tang L, ... & Zhou D. Effect of air atmosphere sensitization on formation of PbSe p-n junctions for high-performance photodetectors. *J. Electron. Mater.* 2020;49:4929-4935.

- [53] Zhu Y, Yu M, Lv Q, Hou H, Yang J, Liu G, ... & Qiao G. Effects of the high-temperature sensitization in argon atmosphere on the microstructure and properties of polycrystalline PbSe films. *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 2023;162:107486.
- [54] Slater JC. Barrier theory of the photoconductivity of lead sulfide. *Phys. Rev.* 1956;103(6):1631-1644.
- [55] Harada RH, & Minden HT. Photosensitization of PbS films. *Phys. Rev.* 1956;102(5):1258-1262.
- [56] Chen J, Zhang Z, & Lu H. Structure design and properties investigation of Bi₂O₃Se/graphene van der Waals heterojunction from first-principles study. *Surf. Interfaces.* 2022;33:102289.
- [57] Wang K, Zhu J, Wang H, Yang K, Zhu Y, Qing Y, ... & He J. Air plasma-sprayed high-entropy (Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})₃Al₅O₁₂ coating with high thermal protection performance. *J. Adv. Ceram.* 2022;11(10):1571-1582.
- [58] Faraj MG & Omar HD. The effect of substrate temperature on the structural properties of spray pyrolysed lead sulphide (PbS) thin films. *Aro-The Sci. J. Koya Univ.* 2014;2(2):11-14.
- [59] Maiti UN, Lee WJ, Lee JM, Oh Y, Kim JY, Kim JE, ... & Kim SO. 25th anniversary article: Chemically modified/doped carbon nanotubes & graphene for optimized nanostructures & nanodevices. *Adv. Mater.* 2014;26(1):40-67.
- [60] Correa C R, Hehr T, Voglhuber-Slavinsky A, Rauscher Y, & Kruse A. Pyrolysis vs. hydrothermal carbonization: Understanding the effect of biomass structural components and inorganic compounds on the char properties. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2019;140:137-147.
- [61] Ikeda S, Tachi K, Ng Y H, Ikoma Y, Sakata T, Mori H, ... & Matsumura M. Selective adsorption of glucose-derived carbon precursor on amino-functionalized porous silica for fabrication of hollow carbon spheres with porous walls. *Chem. Mat.* 2007;19(17):4335-4340.
- [62] Caihong W, Chu X, & Wu M. Highly sensitive gas sensors based on hollow SnO₂ spheres prepared by carbon sphere template method. *Sens. Actuators B: Chem.* 2007;120(2):508-513.
- [63] Guo Z, Liu J, Jia Y, Chen X, Meng F, Li M, & Liu J. Template synthesis, organic gas-sensing and optical properties of hollow and porous In₂O₃ nanospheres. *Nanotechnol.* 2008;19(34):345704.
- [64] Zhao L, Fan LZ, Zhou MQ, Guan H, Qiao S, Antonietti M, & Titirici MM. Nitrogen-containing hydrothermal carbons with superior performance in supercapacitors. *Adv. Matter.* 2010;22(45):5202-5206.
- [65] Ilnicka A & Lukaszewicz JP. Synthesis of N-rich microporous carbon materials from chitosan by alkali activation using Na₂CO₃. *Mater. Sci. Eng. B.* 2015;201:66-71.
- [66] Hoffmann V, Rodriguez Correa C, Sautter D, Maringolo E & Kruse A. Study of the electrical conductivity of biobased carbonaceous powder materials under moderate pressure for the application as electrode materials in energy storage technologies. *Glob. Change Biol. Bioenergy*, 2019;11(1):230-248.
- [67] Hu B, Wang K, Wu L, Yu SH, Antonietti M & Titirici MM. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Adv. Mater.* 2010;22(7):813-828.
- [68] Wang Q, Li H, Chen L & Huang X. Novel spherical microporous carbon as anode material for Li-ion batteries. *Solid State Ion.* 2002;152:43-50.
- [69] Yuan D, Chen J, Zeng J & Tan S. Preparation of monodisperse carbon nanospheres for electrochemical capacitors. *Electrochem. Commun.* 2008;10(7):1067-1070.
- [70] Huang Z, Liu X, Li K, Li D, Luo Y, Li H, ... & Meng Q. Application of carbon materials as counter electrodes of dye-sensitized solar cells. *Electrochem. Commun.* 2007;9(4):596-598.
- [71] Paraknowitsch JP, Thomas A & Antonietti M. Carbon colloids prepared by hydrothermal carbonization as efficient fuel for indirect carbon fuel cells. *Chem. Mater.* 2009;21(7):1170-1172.
- [72] Selvi BR, Jagadeesan D, Suma BS, Nagashankar G, Arif M, Balasubramanyam K, ... & Kundu TK. Intrinsically fluorescent carbon nanospheres as a nuclear targeting vector: delivery of membrane-impermeable molecule to modulate gene expression in vivo. *Nano Lett.* 2008;8(10):3182-3188.
- [73] Serp P, Machado B. Nanostructured carbon materials for catalysis. 1st ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry; 2015.
- [74] Antolini E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 2009;88(1-2):1-24.

- [75] Teh SJ, Hamid SBA, Lai CW & Lim YS. ZnCl₂/NaCl-catalysed hydrothermal carbonization of glucose and oil palm shell fiber. *Nanosci. Nanotech. Let.* 2015;7(7):611-615.
- [76] Yücel E. Farklı Oranlarda Sürfaktan İçeren PbS İnce Filmlerin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi.* 2022;9(1):495-504.
- [77] Kurtaran S. Kimyasal püskürtme tekniği ile üretilen PbS ince filmin karakterizasyonu. *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi.* 2021;8(2):770-777.
- [78] Chandekar KV, Alkallas FH, Trabelsi ABG, Shkir M, Hakami J, Khan A, ... & AlFaify S. Improved linear and nonlinear optical properties of PbS thin films synthesized by spray pyrolysis technique for optoelectronics: An effect of Gd³⁺ doping concentrations. *Phys. B: Condens. Matter.* 2022;641:414099.
- [79] Makhlouf O, Khadraoui M, Aissat A, Sahraoui K. & Miloua, R. Structural, optical and electrical properties of mixed PbS-SnS thin films deposited by spray pyrolysis. *Mater. Today Commun.* 2025;46:112923.
- [80] Chalapathi U, Park SH, & Choi WJ. Chemically grown highly crystalline PbS thin films with ethylenediamine tetraacetic acid complexing agent. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 2021;134:106022.
- [81] Chalapathi U, Park, SH, & Choi WJ. Two-step chemical bath deposition enhanced mobility of PbS thin films. *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 2021;136:106147.