

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRAFEN TABANLI DEMİR SÜLFÜR (FeS_2) İNCE FİLM YARIİLETKENİNİN SENTEZLENEREK
YAPISAL OPTİKSEL KARAKTERİZASYONUNUN YAPILMASI VE BOYA İLE DUYARLI GÜNEŞ
HÜCRELERİNDE KARŞIT ELEKTROT OLARAK KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mansur AŞGIN

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı

Enerji Sistemleri Mühendisliği Programı

Şubat 2019

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GRAFEN TABANLI DEMİR SÜLFÜR (FeS₂) İNCE FİLM YARIİLETKENİNİN SENTEZLENEREK
YAPISAL OPTİKSEL KARAKTERİZASYONUNUN YAPILMASI VE BOYA İLE DUYARLI GÜNEŞ
HÜCRELERİNDE KARŞIT ELEKTROT OLARAK KULLANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mansur AŞGIN

155103005

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı

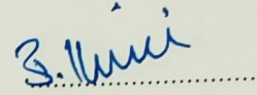
Enerji Sistemleri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Bayram KILIÇ

Şubat 2019

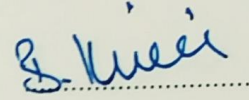
YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 155103005 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Mansur AŞGIN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**GRAFEN TABANLI DEMİR SÜLFÜR (FeS₂) İNCE FİLM YARIİLETKENİNİN SENTEZLENEREK YAPISAL OPTİKSEL KARAKTERİZASYONUNUN YAPILMASI VE BOYA İLE DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KARŞIT ELEKTROT OLARAK KULLANILMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Bayram KILIÇ



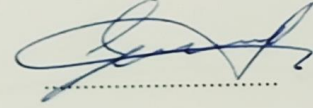
Yalova Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Bayram KILIÇ



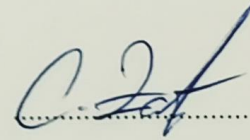
Yalova Üniversitesi

Doç. Dr. Sunay TÜRKDOĞAN



Yalova Üniversitesi

Doç. Dr. Ceylan ZAFER



Ege Üniversitesi

Teslim Tarihi : 24 Aralık 2018

Savunma Tarihi : 1 Şubat 2019





Çok Değerli Aileme...



ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini esirgemeyen, akademik çalışmalarda bulunmama fırsat tanıyan ve kendimi bu konuda geliştirmemi sağlayan, değerli bilgilerini ve fikirlerini bana aktaran kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Bayram Kılıç'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca her zaman yanımda olan, desteklerini hiç eksik bırakmayan ve ne olursa olsun kendi yolumdan gidebilmemi sağlayan biricik aileme şükranlarımı borç bilirim.

Şubat 2019

Mansur AŞGIN

Enerji Sistemleri Mühendisi



İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|-----------------------------------------------------------|--------------|
| ÖNSÖZ | vii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ | xiii |
| ÇİZELGE LİSTESİ | xv |
| ŞEKİL LİSTESİ | xvii |
| ÖZET | xix |
| SUMMARY | xxi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. GÜNEŞ | 2 |
| 1.1.1. Güneş Enerjisi Kullanım Alanları | 2 |
| 1.1.2. Pasif Kullanım Sistemleri..... | 2 |
| 1.1.3. Aktif Kullanım Sistemleri..... | 2 |
| 2. FOTOVOLTAİK GÜNEŞ HÜCRELERİ | 3 |
| 2.1. Yarıiletken Teknolojisi | 6 |
| 2.1.1. Yarıiletkenlerin Yapısı..... | 7 |
| 2.1.2. Enerji bantları..... | 9 |
| 2.1.3. Yarıiletken Çeşitleri | 13 |
| 2.1.4. p-n Eklemlerinde Meydana Gelen Optik Olaylar | 20 |
| 2.2. Güneş Hücreleri Tarihi | 21 |
| 2.3. DSSC Güneş Hücreleri | 22 |
| 2.3.1. DSSC Yapısı | 23 |
| 2.3.2. DSSC Çalışma Prensipleri..... | 24 |
| 2.3.3. DSSC Boyar Maddesi | 25 |
| 3. MALZEME VE YÖNTEM | 27 |
| 3.1. Taban Malzeme Temizlik Prosesi | 27 |

| | |
|-------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2. Grafen | 28 |
| 3.2.1. Grafen Kullanım Alanları..... | 28 |
| 3.2.2. Grafen Yapısı | 29 |
| 3.2.3. Grafen Üretim Yöntemleri | 30 |
| 3.2.4. Hummers Metodu..... | 30 |
| 3.2.5. Grafen Özellikleri..... | 31 |
| 3.2.6. Grafen Çözme | 32 |
| 3.3. FeS₂ (Pirit) | 32 |
| 3.3.1. FeS ₂ Kullanımının Avantajları..... | 32 |
| 3.3.2. FeS ₂ Yapısı..... | 33 |
| 3.3.3. FeS ₂ Üretimi | 34 |
| 3.3.4. Hidrotermal | 35 |
| 3.3.5. FeS ₂ Özellikleri | 36 |
| 3.4. TiO₂ Fotoanot | 36 |
| 3.4.1. TiO ₂ Kullanım Avantajları | 36 |
| 3.4.2. TiO ₂ Yapısı..... | 37 |
| 3.4.3. TiO ₂ Fotoanot Üretimi | 38 |
| 3.4.4. TiO ₂ Özellikleri | 39 |
| 3.5. Deneysel Çalışma | 39 |
| 3.6. DSSC Fabrikasyonu | 40 |
| 3.7. Analizler | 41 |
| 3.7.1. SEM..... | 41 |
| 3.7.2. UV-Visible | 42 |
| 3.7.3. XRD | 42 |
| 3.7.4. FTIR | 43 |
| 3.7.5. EDAX..... | 43 |
| 3.7.6. I-V Karakterizasyonu | 44 |

| | |
|-----------------------------------------------|-----------|
| 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA | 47 |
| 5. SONUÇ..... | 55 |
| KAYNAKLAR..... | 57 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 61 |





SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|-------------|---------------------------------------------|
| DSSC | : Boya Duyarlı Güneş Hücresi |
| PV | : Fotovoltaik |
| Pt | : Platin |
| Si | : Silisyum |
| GaAs | : Galyum Arsenik |
| CdS | : Kadmiyum Sülfür |
| eV | : Elektron volt |
| OPV | : Organik fotovoltaikler |
| HOMO | : Düşük enerji seviyelerinin en büyüğü |
| LUMO | : Yüksek enerji seviyelerinin en küçüğü |
| FTO | : Florine Tin Oxide |
| CE | : Karşıt elektrot |
| SEM | : Taramalı elektron mikroskobu |
| XRD | : X ışını kırınım spektroskopisi |
| FTIR | : Fourier kızılötesi dönüşüm spektroskopisi |
| HOPG | : Kimyasal exfolasyon |
| PVD | : Fiziksel Buhar Biriktirme |
| CVD | : Kimyasal Buhar Biriktirme |
| DMF | : Dimetil formamid |
| HCl | : Hidro klorik asit |

| | |
|---------------------------------|------------------------------------------------|
| DI | : Deiyonize su |
| μm | : Mikro metre |
| Al | : Alüminyum |
| H | : Verim |
| EQE | : Kuantum dönüşüm verimi |
| R | : Rydberg sabitini |
| ϵ | : yarı iletkenin bağıl dielektrik sabiti |
| λ | : yarı iletken üzerine gelen ışığın dalga boyu |
| h | : Planck sabiti |
| c | : Işık hızı |
| m_e^* | : Elektronun etkin kütlesi |
| m_e | : Elektronun kütlesi |
| EH | : Hidrojenin iyonlaşma enerjisi |

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4-1: Üretilen DSSC'nin verim tablosu..... 53





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | | |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1 | Geleneksel güneş hücresi ana elemanları | 3 |
| Şekil 2.2 | Fotovoltaik dönüşüm sistemi | 5 |
| Şekil 2.3 | a) yalıtkan, b) yarı iletken, c) iletkenler için enerji bant seviyeleri | 6 |
| Şekil 2.4 | Temel bir atom ve enerji seviyeleri şematik olarak gösterimi | 7 |
| Şekil 2.5 | Bir yarıiletkenin enerji bant diyagramı | 10 |
| Şekil 2.6 | İletkenlerde enerji bant modelinin şematik gösterimi | 11 |
| Şekil 2.7 | Bir yalıtkanın enerji bant modeli | 12 |
| Şekil 2.8 | Yarıiletkenlerde enerji bant modelinin şematik gösterimi | 12 |
| Şekil 2.9 | p - n eklemının oluşması | 14 |
| Şekil 2.10 | Saf silisyum atomunun yörüngeleri ve bağ yapıları | 15 |
| Şekil 2.11 | a) akseptör enerji seviyesi, b) elektron - hol dağılımı | 17 |
| Şekil 2.12 | a) donör enerji seviyesi, b) elektron - hol dağılımı | 18 |
| Şekil 2.13 | Silisyuma a) Bor katkılması, b) Fosfor katkılması | 19 |
| Şekil 2.14 | p-n ekleminde elektrik alan oluşumu | 20 |
| Şekil 2.15 | DSSC şematik gösterimi | 23 |
| Şekil 2.16 | Boya duyarlı güneş hücresi çalışma prensibi | 24 |
| Şekil 3.1 | a) grafen yapısı, b) grafit yapısı şematik gösterimi | 29 |
| Şekil 3.2 | Hummers metodu ile grafen nanotabakaların elde edilmesi | 31 |
| Şekil 3.3 | Pirit (FeS ₂) yapısı şematik gösterimi | 33 |
| Şekil 3.4 | Pirit mineral hali | 34 |
| Şekil 3.5 | TiO ₂ farklı yapıları şematik gösterimi | 37 |
| Şekil 3.6 | SEM (Scanning Electron Microcope) şematik gösterimi | 41 |
| Şekil 3.7 | UV-Vis şematik gösterimi | 42 |
| Şekil 3.8 | XRD şematik gösterimi | 43 |
| Şekil 3.9 | FTIR şematik gösterimi | 43 |
| Şekil 3.10 | EDAX şematik gösterimi | 44 |
| Şekil 3.11 | Analizin şematik gösterimi | 45 |
| Şekil 4.1 | Fotoanot SEM analiz sonucu | 47 |
| Şekil 4.2 | Fotoanot EDAX analiz sonucu | 48 |
| Şekil 4.3 | Fotoanot XRD analiz sonucu | 48 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.4 Fotoanot Raman spektrumu analiz sonucu | 49 |
| Şekil 4.5 a) Grafen, b) Pirit SEM analiz sonucu..... | 50 |
| Şekil 4.6 a) Grafen, b) Pirit AFM analiz sonucu | 50 |
| Şekil 4.7 Karşıt elektrodun a) XRD, b) Raman spektrumu analiz sonucu..... | 51 |
| Şekil 4.8 Karşıt elektrot EDAX analiz sonucu | 51 |
| Şekil 4.9 Karşıt elektrot UV-Vis analiz sonucu..... | 52 |
| Şekil 4.10 Üretilen DSSC'nin a) şematik şeridi, b) yapı şeması | 52 |
| Şekil 4.11 Elde edilen DSSC'nin a) I-V grafiği, b) Dönüşüm verimi grafiği | 53 |



**GRAFEN TABANLI DEMİR SÜLFÜR (FeS₂) İNCE FİLM
YARIİLETKENİNİN SENTEZLENEREK YAPISAL OPTİKSEL
KARAKTERİZASYONUNUN YAPILMASI VE BOYA İLE DUYARLI
GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KARŞIT ELEKTROT OLARAK
KULLANILMASI**

ÖZET

Boya duyarlı güneş hücreleri üzerine çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Geleneksel Silisyum tabanlı güneş hücrelerine bir alternatif haline gelmektedir. Endüstriyel alanda az da olsa yer bulmaktadır. Fakat DSSC'lerin bazı sorunları bulunmaktadır. Bunlardan biri de Pt Karşit elektrottur. Pt karşit elektrot maliyeti yüksek bir malzemedir. Bu da DSSC'lerin maliyetini oldukça arttırmaktadır. Alternatif olarak birçok malzeme denenmektedir. Grafen/FeS₂ bunların başında gelmektedir. Güneş hücrelerinde karşit elektrot olarak Pt karşit elektrota alternatif olabilecek bir malzemedir. Bu çalışmada da Grafen/FeS₂ sentezi yapılmıştır. TiO₂ fotoanot ile birleştirilerek boya duyarlı güneş hücresi elde edilmiştir. Sentezlenen yarıiletkenlerin ve elde edilen hücrenin yapısal ve optiksel analizleri yapılmıştır.

Sonuç olarak, DSSC'de grafen/demir sülfür (FeS₂) ince filmleri ile yeni bir karşit elektrot elde ettik. Grafen/pirit ince filmlerin, geleneksel Pt karşit elektroduna kıyasla daha yüksek yüzey alanı ve iyi katalitik aktivite sergilediği gösterildi. Pt bazlı DSSC'nin % 6.4 verimine kıyasla % 7.43 grafen /FeS₂ verimi elde edildi. Bu durumda Pt karşit elektroda göre % 16.1 verim artışı sağlanmış oldu. Araştırmadan elde edilen sonuçlara göre, bu araştırma sadece DSSC'lerin performansını arttırmak için umut verici bir yaklaşım sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda yeryüzünde bol bulunan ve katalitik olarak daha aktif grafen/FeS₂ ince filmleri kullanarak maliyeti düşürmektedir. Grafen/FeS₂ karşit elektrodunun DSSC uygulamaları için ideal bir karşit elektrot olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar kelimeler: Grafen/FeS₂, Karşit Elektrot, Boya Duyarlı Güneş Hücresi



**SYNTHESIS OF GRAFEN BASED IRON SULFUR (FeS₂) THIN FILM
SEMICONDUCTOR FOR INVESTIGATING THE STRUCTURAL AND
OPTICAL CHARACTERIZATION AND USING AS A COUNTER
ELECTRODE IN DYE SENSITIZED SOLAR CELLS**

SUMMARY

Studies on dye sensitive solar cells are increasing day by day. It is an alternative to conventional silicon based solar cells. There is little space in industrial area. However, DSSCs have some problems. One of them is the Pt Counter Electrode. Pt counter electrode is a material with a high cost. This significantly increases the cost of DSSCs. Alternatively, many materials are tested. Graphene/FeS₂ is one of them. As a counter electrode in solar cells, it is an alternative to the Pt counter electrode. In this study, graphene/FeS₂ synthesis was performed. It was combined with TiO₂ photoanode to obtain dye sensitive solar cell. Structural and optical analyzes of synthesized semiconductors and the resulting cell were carried out.

As a result, we obtained a new counter electrode with graphene/iron sulfur (FeS₂) thin films in DSSC. Graphene/pyrite thin films were shown to exhibit higher surface area and good catalytic activity than the conventional Pt counter electrode. A yield of 7.43% graphene/FeS₂ was obtained compared to 6.4% yield of Pt-based DSSC. In this case, an increase of 16.1% was achieved in comparison to the Pt counter electrode. According to the results of the research, this research not only provides a promising approach to improving the performance of DSSCs, it also reduces the cost by using graphene / FeS₂ thin films, which are abundant in the earth and are more active in the catalytic manner. It was concluded that the graphene/FeS₂ counter electrode was an ideal counter electrode for DSSC applications.

Keywords: Graphene / FeS₂, Counter Electrode, Dye Sensitized Solar Cell



1. GİRİŞ

Güneş Dünya'nın yaşam kaynağı olarak tanımlanabilir. Bunun sebebi tüm canlılara yetecek kadar büyük bir enerjiye sahip olmasından kaynaklanır. Güneşin gönderdiği enerjinin küçük bir kısmı yeryüzündeki canlılar tarafından kullanılmaktadır. Bu enerjinin etrafa yayılan, atmosferde emilen, uzaya geri yansıyan kısımları da bulunmaktadır. Tükenmesi mümkün olmayan ve herhangi bir maliyeti bulunmayan bu kaynağı mümkün olduğunca verimli kullanmak insanlığın yararına olmaktadır. Farklı birçok sistemde kullanılan güneş enerjisinin en yaygın kullanım alanlarından biri de fotovoltaik hücreler ile elektrik üretimidir. Dünya ülkeleri bu enerjiyi, temiz, sürdürülebilir, güvenilir olması sebepleri ile sıkça kullanmaktadır. Zamanla gelişen dünyada ihtiyaçlar arttıkça kullanım da artmaktadır. Bu sebeple her zaman daha fazla üretime ihtiyaç duyulmuştur. 2000'lerin başlarına kadar bu ihtiyaç artışı geleneksel (silisyum tabanlı) güneş hücrelerinin verimini arttırmaya çalışmakla giderilmeye çalışılmıştır. Fakat silisyum işleme maliyetinin yüksekliği ve geleneksel güneş hücrelerinde verim anlamında doyum noktasına yaklaşılması sebebi ile yeni nesil güneş hücreleri araştırılmaya başlanmıştır. Daha çevreci, daha verimli, daha ucuz sistemler geliştirilmeye uğraşılmaktadır. DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell) güneş hücreleri de bu arayış sonuçlarından biridir (Kılıç B. ve diğ.). Verim bakımından gelecek vaad eden bir çeşit olan bu hücrelerin en büyük dezavantajı Pt karşıt elektrot ile kullanılıyor olmasıdır. Pt karşıt elektrodun kattığı negatif özelliklerin başlıcaları maliyeti ve çevreye olan zararidir. Kullanılacak diğer bir malzeme ile bunların önlenmesi, verimde de yapılabilecek bir artış ile birlikte, DSSC güneş hücrelerini daha üst düzey bir kategoriye yerleştirecektir (Kılıç B. ve diğ.). Yapılan araştırmalar sonucunda grafen-FeS₂ karşıt elektrodunun kullanımının avantajlar doğurabileceği öngörülmüş ve bu alanda çalışmalara başlanmıştır.

1.1. GÜNEŞ

1.1.1. Güneş enerjisi kullanım alanları

Güneş enerjisi hayatımızın her alanında ihtiyaç duyduğumuz bir olgudur. Güneşi başlı başına hayatın kaynağı olarak da tanımlayabiliriz. İnsanlık tarihi boyunca insanlar güneşi pek çok amaç için kullanmışlardır. Bu kullanımı iki türlü incelememiz mümkündür.

1.1.2. Pasif kullanım sistemleri

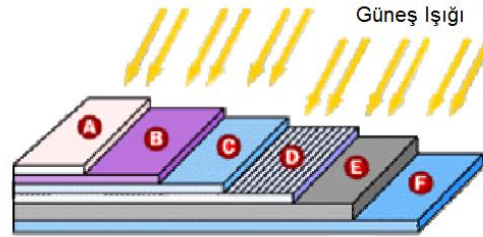
Pasif sistem güneş ışınlarını kullanmak için herhangi ekstra bir enerji harcamadan kullanabildiğimiz sistemlerdir. Günlük hayatta kullandığımız “evin güneye baksın” mantığı da pasif kullanımın bir ürünüdür. Çünkü ülkemizin konumu itibari ile güneş her daim güneyden gelmektedir. Böylece evimiz güneş ışınlarını alır ve diğer evlere oranla daha sıcak olur. Bu da kışın yakacağımız yakıttan az da olsa tasarruf edebilmemizi sağlar.

1.1.3. Aktif kullanım sistemleri

Aktif kullanım ise pasif kullanımın aksine bir ekipman vb. yardımı ile güneş ışınlarını kullandığımız sistemlerdir. Isı veya elektrik enerjisi elde etmek amacı ile kullanılabilir. Güneş kollektörleri ısı amacı, güneş panelleri ise elektrik elde etme amaçlı kullanılan sistemlerdir.

2. FOTOVOLTAİK GÜNEŞ HÜCRELERİ

İzole edilmiş yarı iletkende uyarılan elektron, ilk olarak değerlik bandındaki hol ile (boşluk) birleşir ve geriye kalan enerjisini ışık ya da ısı olarak yayar. Bu sebepten ötürü fotovoltaik hücre verim kaybına uğrar ve istenilen düzeyde elektrik enerjisi elde edilemez. Sabit ışık akısı altında çıkış gücünün azalması verimin düştüğüne bir göstergedir. Hücreye gelen ışık enerjisini kullanılabilir elektrik enerjisine dönüştürebilmek için PV sistem içinde kullanılan yarı iletken malzemelerde p-n eklem diyotları oluşturulur. Yukarıda belirtildiği gibi herhangi bir ekstra dönüştürücüye ihtiyaç duymadan ışık enerjisini elektrik enerjisine doğrudan dönüştüren sistemlere güneş hücresi ya da fotovoltaik hücre denir. Güneş pili de bu cihazlar için kullanılan bir tabirdir. Bir güneş hücresinin yüzey alanı genellikle 100 cm² ve kalınlıkları 0.2-0.4 mm civarında olabilir. Güneş hücreleri; farklı şekillerde (kare, dikdörtgen vb.) biçimlendirilebilir (Kuban, B.). Geleneksel bir PV güneş hücresi yapımında en çok silisyum (Si), galyum arsenik (GaAs), kadmiyum sülfür (CdS) ve kadmiyum tellür (CdTe) malzemeleri kullanılmaktadır (Köse, S.).



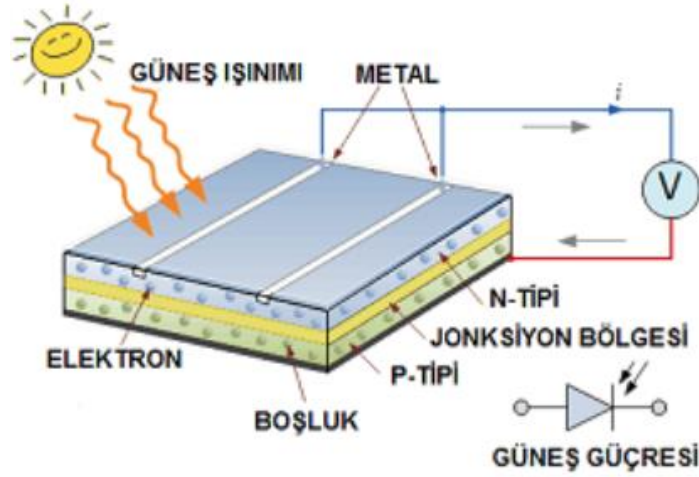
A- Koruma Camı
B- Anti-reflektif kaplama
C- Üst kontakt grid
D- n-tipi silisyum
E- p-tipi silisyum
F- Alt kontakt

Şekil 2.1 Geleneksel güneş hücresi ana elemanları

Fotovoltaik hücrelerin ve bu hücrelerden elde edilen fotovoltaik panellerin verim ve maliyetini büyük oranda hücre eldesinde kullanılan malzemeler belirlemektedir. Dünyamızda fosil yakıtların az bir ömrü kalmıştır. Bu da insanları yeni bir arayışa yani yenilenebilir enerji sektörüne yöneltmiştir. Yönelilen alanların başında fotovoltaik paneller yer almaktadır. Fotovoltaik hücreler üzerine ilgi ilk başta bu kadar yoğun değildi. Üretim maliyetleri oldukça yüksekti ve enerjiye ihtiyaç olduğunda fosil

kaynaklar yeterli görülebiliyordu. Bu sebeple fotovoltaikler üzerine araştırma ve çalışmalara ilgi azdı. Bu da fotovoltaik hücrelerin hızla sektöre girmesini engellemiştir. Örnek vermek gerekirse, fotovoltaik paneller üzerine Türkiye’de yapılan ilk doktora araştırması 1966 yılında İTÜ’de gerçekleştirilmiştir. Devamında 1975 yılında İlk ulusal kongre gerçekleştirilmiştir. Artan gelişmeleri daha iyi takip edebilmek ve araştırma yapabilmek adına kurulan Ege Üniversitesi’ne bağlı Güneş Enstitüsü ise 1978 yılında kurulmuştur. Ülkemizdeki bu gelişmeler yaşanmaya başlamadan ilk güneş hücresi patentini Amerikalı Russel OHL almıştır. Bu gelişme 1946 yılında yaşanmıştır (Url-4).

Fotovoltaik kelimesi, ışık (photo) ve gerilim (voltaic) kelimelerinden meydana gelir. Işık ile gerilim elde edilmesi anlamındadır. Fotovoltaik dünya literatüründe kısaca PV ile ifade edilir. Fotovoltaik dönüşüm sistemi; kullanılan yarı iletken malzemelerin çalışma prensibi sayesinde herhangi bir ek dönüştürücüye ihtiyaç duymadan Güneşten gelen ışınları doğrudan elektriğe çevirir. Sonuçta ortaya çıkan elektriğin akımı doğru akım olarak elde edilir (Kılıç B. ve diğ.). Şekil 2.2’de bir fotovoltaik dönüşüm sisteminin (güneş hücresi) şematik gösterimi verilmiştir. Fotovoltaik hücrelerin elektrik üretebilmesi için herhangi bir ışık hüzmesi yeterlidir. Işık ayırt etmezler fakat kalitesiz ışıkta düşük verimde çalışmaktadırlar. Güneş hücrelerinde kullanılan yarı iletken teknolojisinin temeli fotovoltaik ilkeye dayanır. Foton hücre üzerine düştüğünde ilk olarak elektron hole çiftleri oluşur. İkinci aşamada ise yeterli enerjiyi alan elektron hol çiftleri birbirlerinden ayrılarak ortaya enerji çıkartır. İki ucundan bir devre ile etkileşmesi durumunda ayrılan elektronlar bu devreyi tamamlar ve elektrik enerjisi elde edilmiş olur (Kılıç B. ve diğ.).



Şekil 2.2 Fotovoltaik dönüşüm sistemi

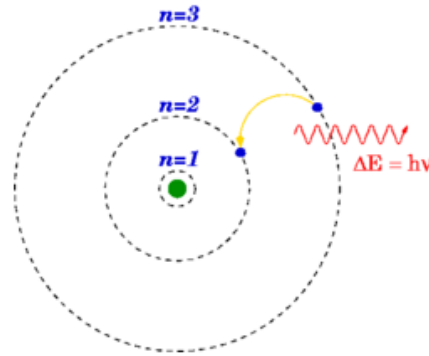
Fotovoltaik olay 1839 yılından beri bilinmesine rağmen, fotovoltaik diotların ilk kullanımı 1954 yılında olmuştur. %6 verim ile dönüşüm sağlayan fotovoltaik diotlar kullanılmıştır. p-n eklemi elde edilmiş ve güneş enerjisi elektrik enerjisine dönüştürülmüştür (Kılıç B. ve diğ.). Güneşten elektrik elde etmenin ilk mümkün yolu p-n ekleminde geçmektedir. Silisyumun katılanması ile oluşturulan p ve n tipi yarıiletkenler birlikte p-n eklemi oluşturur. Genellikle kullanılan malzemeler CdS (Kadmiyum sülfür) ve Si (Silisyum)'dur. Silisyum ile elde edilen p-n ekleminde verim %15 seviyelerine çıkarılmıştır. Işık bir yarı iletken tarafından soğurulduğunda fotovoltaik bir etki oluşur. Fotonların enerjisi, yarı iletkenin değerlik bandındaki elektronlara aktarılır. Fotovoltaik etkinin ilk aşaması olan elektrol hol çiftleri oluşur. Değerlik bandından ayrılan elektron iletim bandında bir hol ile eşleşir ve çifti oluşturur. Sadece yarı iletkenin yasak bant enerjisinden daha büyük enerjiye sahip olan fotonlar bu olayı gerçekleştirebilir. Yarı iletken bant aralığı küçükse; fotovoltaik hücrenin iki ucu arasındaki gerilim farkı küçük, dış devreden geçen akım ise büyük olur (Serway, R. A.).

Güneş hücrelerinde en önemli parametrelerden biri verimdir. Gelen ışık demetinin enerjisinin yüzdeler oranda ne kadarını elektriğe dönüştürdüğü de verimi belirler. Verim, panel üzerine düşen fotonların enerjisinin, oluşan gerilime oranı olarak tanımlanabilir. PİL, belli dalga boylarındaki ışığı elektriğe dönüştürülebilir. Çünkü belli bir enerjinin üzerindeki dalga boyuna karşılık gelen ışık demeti (özellikle uv) gerekli enerjiyi sağlayabilir. Geriye kalanın büyük miktarı, hücrenin absorpsiyon değeri yüksek malzemeleri ile soğurulmakta veya geriye yansıtılmaktadır. Dolayısıyla sıradan bir

İlk olarak aynı elektrolite daldırılmış iki elektrottan birine yansıtılan ışığın etkisi ile elektrotlar arasında bir potansiyel farkı ortaya çıkardığı keşfedilmiştir. Bunu keşfeden kişi ise 1839 yılında Edmond Becquerel'dir. Bu gelişmenin üzerine, 1883 yılında ise sıcaklığın artmasıyla gümüş sülfat bileşiğinin direnç düşüşü yaşadığı keşfedilmiştir. Faraday'ın bu buluşu bugünkü elektronik sanayi açısından dönüm noktasıdır denebilir. (Oral M.)

2.1.1. Yarıiletkenlerin yapısı

Yarıiletkenlerin yapısı, enerji bant modeliyle açıklanabilir. Enerji bant yapılarına bakarak iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenleri kıyaslayabiliriz. Element atomları iki temel kısımdan meydana gelir. Atomun ana parçası olan çekirdek ilk kısımdır. Pozitif taneciklerle doludur ve oldukça ağır bir yapıya sahiptir. Diğer kısım ise çekirdek etrafına dizilmiş negatif yüklerdir. Bu elektronlar enerjilerine göre farklı seviyelerde konumlanırlar. Ayrıca elektronlar hareketli parçacıklardır. Yörüngelerin de enerji seviyeleri vardır ve elektron kapasitesi dolmuş bir yörüngeye başka bir elektron kendiliğinden giremez. Yani her bir elektronun tüm kuantum sayıları aynı olamaz. Şekil 2.4'te elektronların yerleşebilecekleri yörüngeler sembolik olarak gösterilmiştir. (Oral M.)



Şekil 2.4 Temel bir atom ve enerji seviyeleri şematik olarak gösterimi

Yatay olarak bulunan çizgiler atomun enerji seviyelerini göstermektedir. Atomun çekirdeğine yakınlık arttıkça elektronların enerjileri de düşer. Yani elektronlar yerleşirken atoma en yakın olan enerji seviyesine yerleşirler. Enerji seviyesinin atoma yakınlığı arttıkça enerjisi de düşmektedir. Farklı yörüngeler, farklı sayıda elektron alabilirler. 1. yörünge 2, ikinci yörünge 8, üçüncü yörünge 18 elektron alabilir. Bu elektronlardan her birini bir üst veya daha üst yörüngelere çıkarmak mümkündür.

Farklı yörüngelere çıkarmak için gereken enerji miktarları da farklıdır. H atomunu inceleyen Bohr; alt yörüngelerde yer alan bir elektronun üst yörüngelere çıkabilmesi için atomun enerji absorplaması (enerji alması) gerektiğini, elektronun üst enerji bölgesinden daha alt enerji bölgelerine geçişi sırasında ise dışarı enerji vermesi gerektiğini gözlemleyerek ortaya koymuştur. Bu durumu 1 nolu bağıntı ile ifade edebiliriz.

$$1/\lambda=R (1/(n_1^2)- 1/(n_2^2)) \quad (2.1)$$

- λ : yayılan fotonun dalga boyunu,
- R: Rydberg sabitini,
- n_1 : Düşük enerjili enerji seviyesini,
- n_2 : Yüksek enerjili enerji seviyesi

Birinci halde, bir elektron yüksekte düşük enerji seviyesine geçil yaptığında, ilk ve son enerjilerinin farkı kadar enerjiye sahiptir. Bu elektronun frekansı ise:

$$v= c/\lambda, E_{son} - E_{ilk} = hc/\lambda \quad (2.2)$$

bağıntısı ile verilen bir foton yayımlar. Burada;

- E_{ilk} ilk seviyenin enerjisi ,
- E_{son} son seviyenin enerjisi,
- h Planck sabiti (Boz O.H.)

Tersi durumda; yani düşük yörüngeden yüksek yörüngeye çıkan bir elektron için elektronun enerji alması gerekir. Bu enerji iki yörünge arasındaki fark kadar olmalıdır. Elektronu yeterli enerji verildiğinde, elektron titreşime başlar. Bu enerji aşağıdaki etkilerden biri ile sağlanabilir:

- 1) Elektrik
- 2) Isı
- 3) Işık
- 4) Elektronlar ile yapılan bombardıman
- 5) Manyetik

Enerji yeterli miktarda ise titreşimin genliğine bağlı olarak; elektron bulunduğu yörüngeyi terk ederek, daha yüksek enerji seviyesindeki bir yörüngeye geçebilir.

Böyle bir durumda elektron enerji alır ve absorplar. Bir elektronun enerji absorplayarak daha yüksek bir seviyeye çıkmasına uyarılma denir. Uyarılmış elektronlar, bu seviyede çok kısa bir süre kalırlar. Elektronun eski konumuna geçmesi için enerji seviyeleri arasındaki fark kadar bir foton açığa çıkarması gerekmektedir. Elektronu yeterli enerji verilirse, iyonlaşma gerçekleşir ve elektron atomdan kopar (Kılıç B. ve diğ.).

2.1.2. Enerji bantları

Gaz halinde atomu yalıtım teorik olarak mümkündür. Ancak katılarda atomlar arası uzaklık çok düşüktür ve atomların birbirlerini elektrostatik olarak etkilemeleri sebebiyle elektronlar eşleşen enerji seviyelerini doldururlar (Küpeli A.Ö.).

Yalıtılmış haldeki her enerji seviyesinin yerini; bir birinden farklı, fakat birbirine yakın enerji seviyeleri alır. Bu enerji seviyeleri arasındaki fark 10^{-19} eV 'dur ve fark çok küçüktür. Bu sonuca bağlı olarak, bu seviyeler arasındaki enerji aralığı sürekli kabul edilerek, enerji bandı olarak tanımlanır (Küpeli A.Ö.). Katılarda maddelerin kristal yapılarında atomlar birbirine çok yakındırlar. Komşu atomların değerlik elektronlarını çekirdeklerin çekmesi dolayısıyla enerji aralığı küçülür. Yani elektronun atomdan kopması, diğer atomun çekirdeği üzerine geçmesi için gereken enerji azalır.

Bir araya gelen atomların oluşturduğu düşük farklı enerji topluluğunun tümünü enerji bandı olarak adlandırabiliriz.

Elektriksel iletkenlik atomun dış enerji seviyesindeki elektronlara karşılık gelen bantlarla alakalıdır. Dış enerji seviyesindeki elektronlar, komşu atomlarla bağlantıyı gerçekleştirirler. Serbest haldeki atomlar, yani iyonize olan atomlar; elektrik alan etkisi ile birlikte hareket ederler ve bu da elektrik akımını meydana getiren olaydır. Mutlak sıfır sıcaklığında, yalıtılmış halde bir yarıiletkenin atomu incelenirse; en temel halindedir. Elektronlar atomda en düşük enerjiye sahip olan parçacıklardır. Element atomlarının birleşmesi ile meydana gelen kristalde ise temel seviye, değerlik bandı denilen bir enerji seviyesi ile değişmiştir. Bu bant, diğer bantlara göre en düşük enerji seviyeli banttır. Elektronlar mevcut enerji seviyelerinin her birine birer tane olacak şekilde yerleşirler (Küpeli A.Ö.). Yalıtılmış bir atomun yüksek enerji seviyelerinde elektron bulunmaz. Boş bant iletkenlik bandıdır. Değerlik elektron bandı ile iletkenlik bandı arasında oluşan ve elektron bulunması mümkün olmayan bölgeye yasak bant

aralığı denir (Küpeli A.Ö.). Elementin iletkenlik özelliğini gösterebilmesi için elektronlarının yasak bant aralığını atlamaları gerekir.

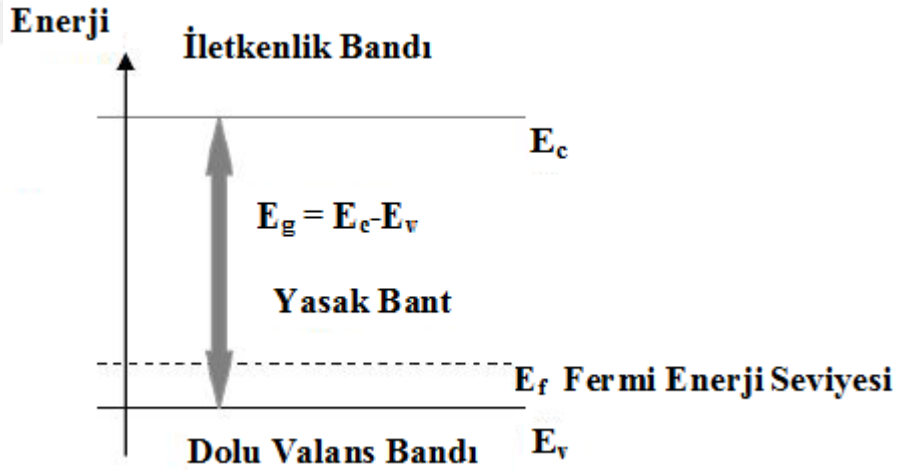
Yarıiletkenler aslında yalıtkan malzemelerdir. Yani değerlik elektron bandı dışında serbest elektronları bulunmamaktadır. Ancak bir dış etki ile (ısı ışık vb.) uyarıldığında değerlik elektronlardan bazıları serbest hale gelir ve iletkenlik bandına geçebilir. Bu durumda yarıiletken malzememiz iletken hale geçer. Bu durum geçicidir. Yani etkinin ortadan kalkması durumunda, elektronlar tekrar değerlik bandına geri dönerler.

Yasak bant aralığı E_g 'nin değeri;

$$E_g = E_c - E_v \quad (2.3)$$

bağıntısına göre E_g iki enerji bandı arasındaki farka eşittir.

Dışarıdan bir etki ile elektronlar yasak bant aralığı değerinde veya bu değerden büyük bir enerji kazanmaları durumunda; iletim bandına geçerler ve geride holler kalır. Bu durumda bir elektrik alan uygulandığında; iletim bandında bulunan elektronlar ile değerlik bandındaki boşlukların hepsi akım oluşturmada etkilidirler.



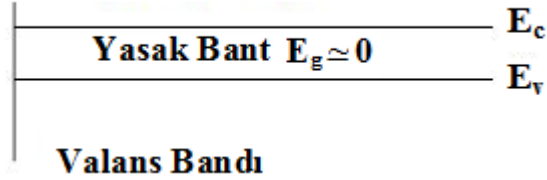
Şekil 2.5 Bir yarıiletkenin enerji bant diyagramı

Şekil 2.5' te E_f ile gösterilen kısım Fermi enerji seviyesidir. Fermi enerji seviyesi; katıda, mutlak sıfır sıcaklığında ($T=0$ K), elektron ihtiva edebilecek olan enerji seviyelerinin en yükseğidir. Fermi enerji seviyesi, katkı maddesi içermeyen saf yarıiletkenler için yasak bantın ortasında yer alır. Saf olmayan yarıiletkenlerde, katılan maddenin türüne ne kadar katkılındığına bağlı olarak; yukarı veya aşağı

doğru kayabilir. İletken, yalıtkan ve yarıiletken malzemelerin aralarındaki farklılıkları açıklamak için enerji bant modeli kullanılabilir (Kılıç B. ve diğ.).

2.1.2.1. Katı iletkenlerin enerji bant yapıları

İletkenlerde değerlik elektron bandı ile iletkenlik bandı arasında fark yoktur. İletkenlerin enerji bant modeli Şekil 2.6' da görülmektedir.

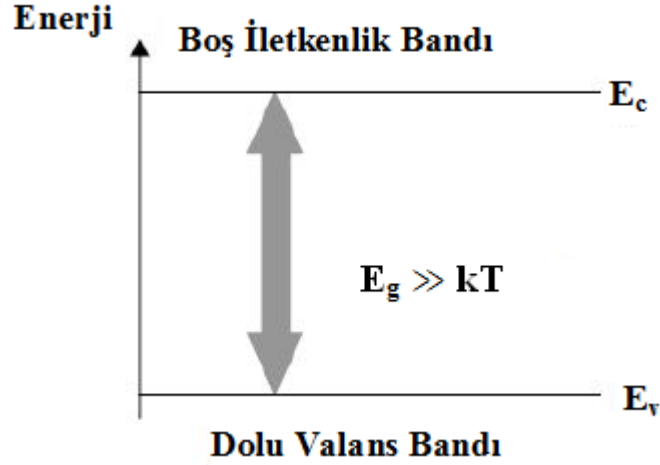


Şekil 2.6 İletkenlerde enerji bant modelinin Şematik gösterimi

İletkenlerde iki bant arasındaki fark sifira eşit olduğundan, metaller elektriği iyi iletirler. Değerlik elektron sayısı 1 olan metaller iyi iletken, 2, 3 gibi daha fazla elektron bulunan metaller kötü iletken olarak kabul edilirler. Çünkü 1 elektronun alınıp verilmesi daha az enerji gerektirir ve daha kolaydır.

2.1.2.2. Katı yalıtkanların enerji bant yapısı

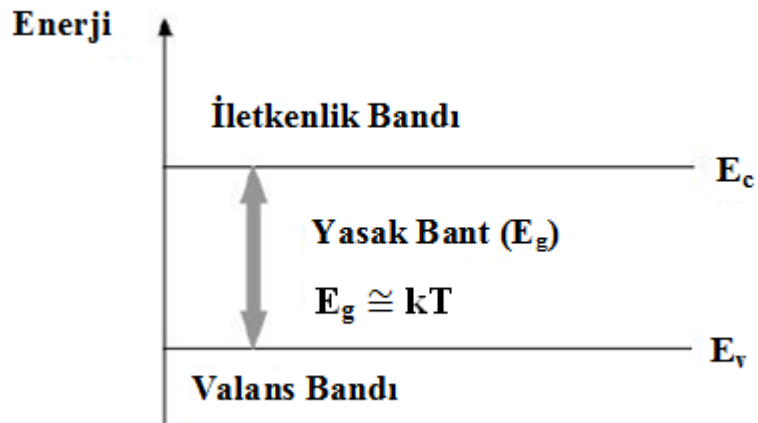
Yalıtkanlarda yasak bant aralığı fazla büyüktür ve yalıtkanların değerlik elektron sayıları da 4'ten büyüktür. Elektronların iletkenlik bandına taŐınması zordur ve madde elektriği iletmez. Bunun sebebi, yasak bant geniŐliđinin, elektronların iletkenlik bandına geçebilmeleri için almaları gereken enerjiye nazaran çok büyük olmasıdır. Yalıtkan bir malzemenin değerlik elektronlarının, iletkenlik bandına geçirebilmek için maruz kalacağı enerji miktarı çok fazladır. Ancak bu derece büyük bir enerji kristale zarar verir (Oral M.). Şekil 2.7'de bir yalıtkana ait enerji bant modeli gösterilmiştir. Burada; k Boltzmann sabitini, T ise mutlak sıcaklığı ifade eder. kT çarpımı ise, elektronun iletkenlik bandına geçebilmesi için gerekli termal enerjiye eşittir.



Şekil 2.7 Bir yalıtkanın enerji bant modeli

2.1.2.3. Katı yarıiletkenlerin enerji bant yapısı

Yarıiletkenlerde ise yasak bant aralığı yalıtkanlardaki kadar olmasa da aralıklıdır. Yarıiletkenlerin yasak bant aralığı yalıtkanların yasak bant aralığı ve iletkenlerin yasak bant aralığı arasında bir değere sahip denebilir. Mutlak sıfır sıcaklığında yalıtkan davranışı sergileyen yarıiletkenler, sıcaklığın artması durumunda iletkenlik özelliği kazanabilirler. Bu durum fotovoltaik hücre yapımında yarıiletkenleri, iletkenlere göre avantajlı duruma getirir. Çünkü sıcaklık arttığında iletkenlerin direnci de artar ve iletkenlikleri azalır. Yarıiletkenlerin direnci ise sıcaklık arttığında azalır ve yarıiletken malzemenin elektrik iletkenliği artar. Bu da güneş ışığı ve ısısına maruz kalan fotovoltaik hücreler açısından uygundur (Kılıç B. ve diğ.).

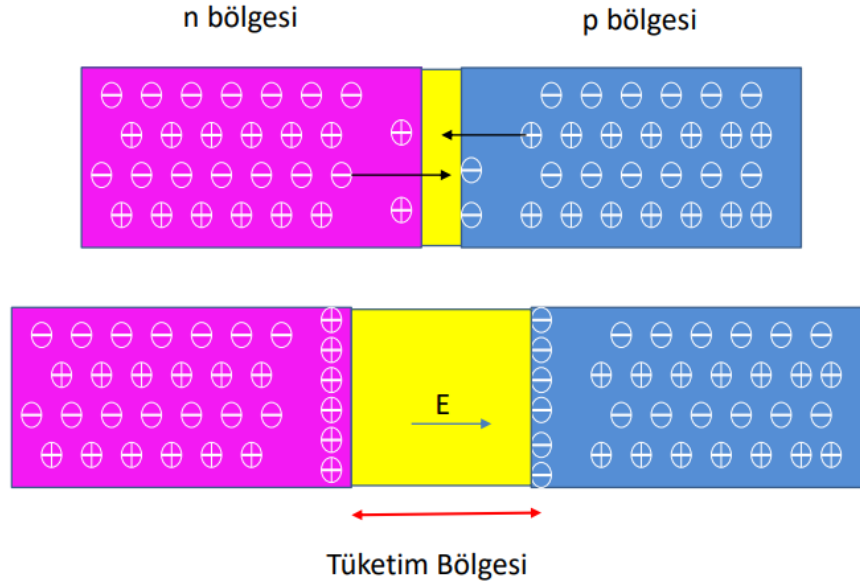


Şekil 2.8 Yarıiletkenlerde enerji bant modelinin şematik gösterimi

2.1.3. Yarıiletken çeşitleri

Yarıiletkenlerin dış etki ile kazandığı iletkenliği termal iletkenlik, manyetik iletkenlik vb. enerji çeşitlerinden biri olabilir. Fakat yine de hücrelerden yüksek verim elde etmeye yetmeyebilir. Yarıiletkenlerin iletkenliği, katkılama yapılarak artırılabilir. Katkılamadan kasıt; yarıiletken kristalinin atomlarının arasına, uygun işlemler yapılarak III-A ve V-A grubu atomlarından katılması işlemidir. Yukarıda anlatıldığı gibi ortaya çıkarılan ve elde edildikten sonra eski haline göre elektriksel anlamda farklılık gösteren malzemelere katkılı yarıiletken denir. Literatürde saf olmayan yarıiletken olarak da geçmektedir. Katkılama ile birlikte, katkılanan malzemeye göre p tipi ya da n tipi katkılı yarıiletkenler ortaya çıkar [Oral, M].

P ve n tipi katkılı yarıiletkenler bir araya getirildiğinde yarı iletken eklemler oluşturulur. N tipi yarıiletkende elektronlar, p tipi yarıiletkende boşluklar yük taşıyıcısıdır. p-tipi ve n-tipi yarıiletkenler bir araya getirilmeden önce, her iki tip madde de elektriksel olarak nötr özelliktedir. Yani p tipinde negatif enerji seviyeleri ile boşluk sayıları eşit, n tipinde pozitif enerji seviyeleri ile elektron sayıları eşittir. p-n eklem oluştuğunda, n tipindeki çoğunluk taşıyıcısı olan elektronlar, p tipine doğru akım oluştururlar. Bu olay her iki tarafta da yük dengeleninceye kadar devam eder. p-n tipi maddenin ara yüzeyinde, yani eklem bölgesinde, p bölgesi tarafında negatif, n bölgesi tarafında pozitif yük birikir. Bu bölgeye "geçiş bölgesi" ya da "yükten arındırılmış bölge" denir. Bu bölgede oluşan elektrik alan "yapısal elektrik alan (E_y)" olarak adlandırılır. Aşağıda p-n eklem oluşması şematize edilmiştir (Url-2).



Şekil 2.9 p - n eklemine oluşması

Fazla taşıyıcı hangi türde ise ona çoğunluk taşıyıcısı (majority carrier); diğerine azınlık taşıyıcısı (minority carrier) denir. Çoğunluk taşıyıcıların holler olduğu p tipi yarıiletkenler ile çoğunluk taşıyıcıların elektronlar olduğu n tipi yarıiletkenler üretilip, bu iki tip bir birine eklenirse p-n eklem diyotu elde edilmiş olur. p-eklemi pozitif-eklem, n-eklemi ise negatif-eklem olarak tanımlanan eklemelerdir. p-tipi eklemde yarıiletken elektron verici, n-tipi eklemde ise elektron alıcı olarak konumlanır. Yarıiletkenleri; saf yarıiletkenler ve katkılı yarıiletkenler olmak üzere iki bölümde inceleyebiliriz. Kendi doğasından kaynaklı yarıiletken yapıda olan ve içinde herhangi bir farklı atom yer almayan yarıiletkenler saf yarıiletkenlerdir. Periyodik tabloda IV-A grubunda yer alan silisyum (Si), germanyum (Ge) gibi elementler içerisinde III-A ve V-A gruplarından bir atom katkılanması işlemiyle elde edilen yarıiletkenlere ise katkılı yarıiletkenler denir (Oral M.).

2.1.3.1. Saf yarıiletkenler

Saf yarıiletkenlerde taşıyıcı yoğunluğunu gösteren terim n_i dir. n_i

$$n_0 = p_0 = n_i \quad (2.4)$$

bağıntısı ile tanımlanır. Burada n_0 ve p_0 sırasıyla, saf yarıiletkenler için birim hacimdeki serbest elektron ve boşluk sayısıdır. Bu tür yarıiletkenlerde elektronlara ve boşluklara “yük taşıyıcılar” denir. Taşıyıcı yoğunluğunu ifade eden n_i , sadece

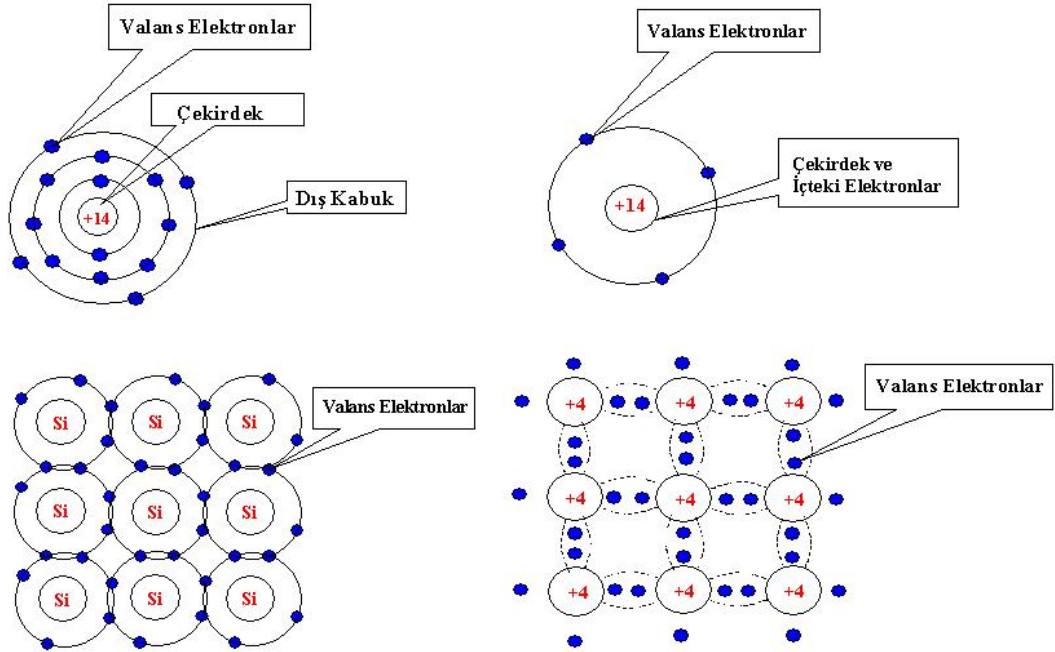
sıcaklığa bağlıdır ve yarıiletkenin iletkenlik seviyesini belirler. Taşıyıcı yoğunluğunu belirleyen Fermi-Dirac fonksiyonu ise:

$$f(E) = 1 / (1 + e^{-(E-E_f)/kT}) \quad (2.5)$$

bağıntısı ile ifade edilir. Burada

- E_f Fermi enerji seviyesi,
- k Boltzmann sabiti,
- T mutlak sıcaklıktır.

Yukarıda verilen fonksiyon; sistem sıcaklığı T iken, bir E enerji seviyesinin bir elektron tarafından işgal edilme olasılığıdır. E_f ile ifade edilen Fermi enerji seviyesi; mutlak sıfır sıcaklığında, elektronların doldurabileceği en yüksek enerji seviyesini ifade eder. Saf yarı iletkenlerde tek Fermi enerjisi serbest halde bulunan elektron ve hollerin dizilimini ortaya koyar. Çok düşük sıcaklıklarda bu bağıntı geçerli değildir. Çünkü kristal mükemmel kristal yapıya sahip değildir. Saf yarı iletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak bant aralığının tam ortasında yer alır (Kittel, C).



Şekil 2.10 Saf silisyum atomunun yörüngeleri ve bağ yapıları

2.1.3.2. Katkılı yarı iletkenler

Bu tip yarı iletkenler yapılarında farklı tür atom içerirler. Bu atomlara “safsızlık atomları” denir. Katkılama işlemiyle yarı iletkenin elektriksel özellikleri büyük ölçüde değişmiş olan katkı yarı iletkenler elde edilmiş olur. Böylece iletkenliklerine ve katkılanan malzemeye göre n tipi ve p tipi yarı iletkenler sentezlenir.

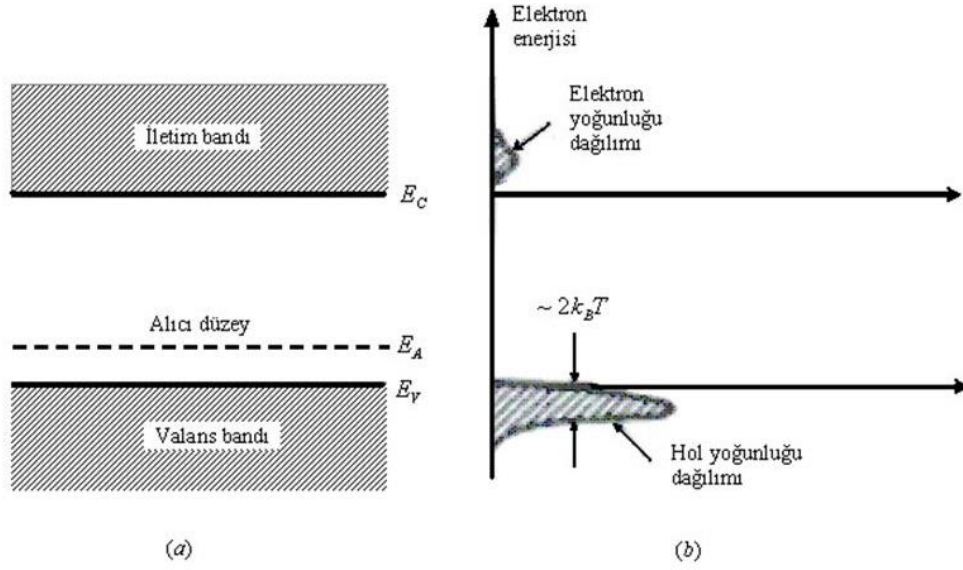
- p-Tipi Yarı iletkenler

Bu tip yarı iletkenlere Al, B, In, Ga gibi III-A grubunda yer alan akseptör (elektron alıcı) atomlarla katkılama yapılır. Katkılamaya örnek olarak, Silisyuma büyütme sırasında B katılması verilebilir. Bu durumda borun üç değerlik elektronu, silisyumun dört değerlik elektronunun üçü ile kovalent bağ yapar. Silisyumun açıkta kalan 1 elektronu elektron göçünü artırır. Her katkı atomuna karşılık, değerlik bandında bir boşluk oluşur. Akseptör atomlarının yarı iletken içerisinde yer aldıkları enerji seviyesine akseptör enerji seviyesi denir ve E_a ile ifade edilir. E_a ;

$$E_a = (1/\epsilon_r)^2 (m_h^* / m_h) E_H \quad (2.6)$$

Eşitliği ile belirlenir ve Şekil 2.11'de enerji bant diyagramı verilmiştir. Burada ϵ_r yarı iletkenin bağıl dielektrik sabitini, E_H Hidrojen için iyonlaşma enerjisini, m_h^* boşluğun etkin kütesini, m_h ise boşluğun kütesini ifade eder.

Akseptör enerji seviyesi, değerlik bandına çok yakındır. Bu seviyede bulunan akseptör atomları, bağlarını tamamlayabilmek için değerlik bandından elektron alırlar. Değerlik bandından akseptör enerji seviyesine geçen her elektron, değerlik bandında bir boşluk oluşturur ancak; iletkenlik bandındaki elektron sayısı artmaz. Elde edilen p-tipi yarı iletkende, çoğunluk yük taşıyıcıları boşluklar (pp) ve azınlık yük taşıyıcıları da elektronlardır (np). Boşlukların elektrik iletkenliğine katkısı elektronlardan daha fazladır (Kittel, C.). P-tipi yarı iletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak enerji aralığında bulunduğu bölgeden kayarak, değerlik bandına doğru ilerler. Kaymanın şiddeti, malzemeye katkı olarak eklenen malzemenin miktarı ile orantılıdır. Fermi enerji seviyesi Şekil 2.11' de gösterilmiştir.



Şekil 2.11 a) akseptör enerji seviyesi, b) elektron - hol dağılımı

Belirli bir sıcaklıkta saf yarı iletkenlerde de, katkılı yarı iletkenlerde de elektron ve boşluk yoğunlukları çarpımı sabittir. Buna göre saf yarı iletkenler için,

$$n_0 \cdot p_0 = n_i^2 \quad (2.7)$$

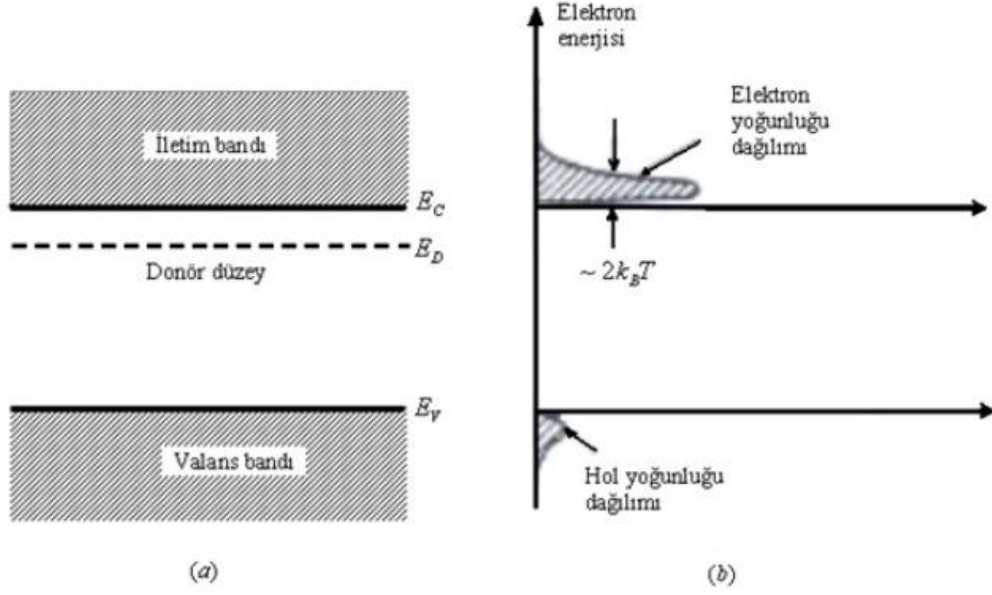
ve katkılı yarı iletkenler için de;

$$n_n \cdot p_n = p_p \cdot n_p = n_i^2 \quad (2.8)$$

bağıntısı yazılabilir.

- n-Tipi Yarı iletkenler

Bu tip yarı iletkenler, V-A grubu elementlerinden (As, N, Sb, P gibi) biriyle katkılama yapılarak oluşturulabilir. Örneğin; fosforun (P) beş değerlik elektronundan dördü, Silisyumun dört değerlik elektronuyla kovalent bağ yapar. Fosforun geriye kalan 5. değerlik elektronu bağ yapmaz. Fosfor, silisyuma elektron verdiği için dolay fosfora donör (elektron verici) atom denir. Açıkta kalan ve fosfor atomlarına zayıf elektriksel kuvvetle bağlı olan bu elektron iyonlaşarak, kristal içerisinde serbestçe hareket edebilir.



Şekil 2.12 a) donör enerji seviyesi, b) elektron - hol dağılımı

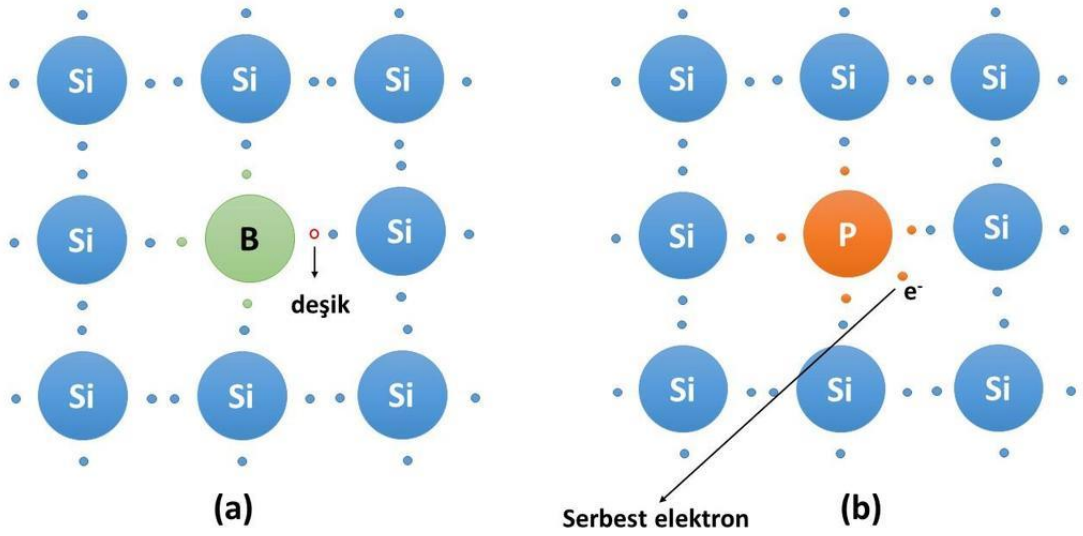
Verici atomlarının yarı iletken içinde yer aldıkları enerji seviyesi donör enerji seviyesi olarak adlandırılır ve E_D ile ifade edilir. E_D ile ifade edilen donör enerji seviyesi,

$$E_D = (1/\epsilon_r)^2 (m_e^* / m_e) E_H \quad (2.9)$$

bağıntısı ile tanımlanır. Burada;

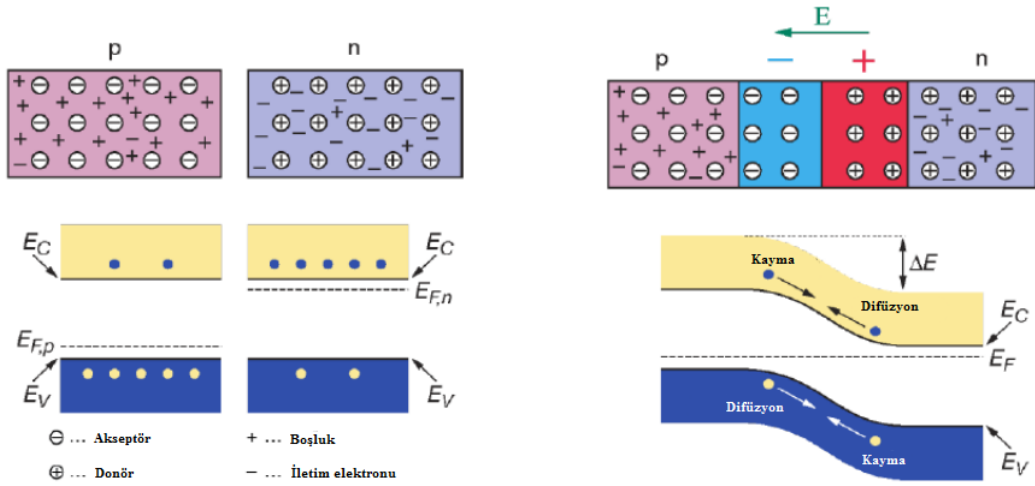
- ϵ_r yarı iletkenin bağıl dielektrik sabiti,
- m_e^* elektronun etkin kütlesi,
- m_e elektronun kütlesi,
- E_H hidrojenin iyonlaşma enerjisidir.

E_D iletkenlik bandına çok yakındır. Bu sebepten dolayı; atomların iletkenlik bandına geçebilmesi için gerekli enerji oldukça küçüktür. Küçük bir enerji ile kolayca iletkenlik bandına geçiş yapabilirler. Sonuçta iletkenlik bandında çoğalan elektron sayısına rağmen, değerlik bandında boşluklar oluşmaz. Bu şekilde elde edilen n-tipi yarı iletkende, çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar (n) ve azınlık yük taşıyıcıları da boşluklardır (p) (Kittel, C.).



Şekil 2.13 Silisyuma a) Bor katkılması, b) Fosfor katkılması

Yarı iletkenin güneş hücresi olarak çalışması ve elektrik eldesi için eklem bölgesinde Fotovoltaik etkinin gerçekleşmesi gerekir. Bu dönüşüm iki aşamada olur; ilk olarak, eklem bölgesine ışık düşürülerek elektron-boşluk çiftleri oluşturulur, ikinci olarak ise, bunlar bölgedeki elektrik alan yardımıyla birbirlerinden ayrılır (Url-2). Yasak enerji aralığına eşit veya daha büyük enerjili bir foton, yarı iletken tarafından soğurulduğu zaman, enerjisini değerlik bandındaki bir elektrona vererek, elektronun iletkenlik bandına çıkmasını sağlar. Böylece bir elektron-boşluk çifti oluşur. Bu olay, p-n eklem güneş pilinin ara yüzeyinde meydana gelmiş ise elektron boşluk çiftleri buradaki elektrik alan tarafından birbirlerinden ayrılır. Bu şekilde güneş pili, elektronları n bölgesine, boşlukları da p bölgesine sürekli iter. Birbirlerinden ayrılan elektron-boşluk çiftleri, güneş pilinin uçlarında bir potansiyel farkı oluştururlar. Bu durum fotonların pil yüzeyine sürekli çarpmasıyla aynı şekilde devam eder. Yarı iletkenin iç kısımlarında da fotonlar tarafından elektron-boşluk çiftleri oluşturulmaktadır. Fakat gerekli elektrik alan olmadığı için tekrar birleşerek kaybolmaktadır ve potansiyel gerilim oluşturmamaktadırlar (Url-2).



Şekil 2.14 p-n ekleminde elektrik alan oluşumu

Bazı elektronlar, elektrik kontaklarına ulaşamazlar, bunun yerine tekrar bir atoma bağlanıp serbest konumlarını kaybedebilirler. Bu olaya rekombinasyon (yeniden birleşme) denir (Url-3). Fotovoltaik olay sonucu oluşan akıma da fotoakım adı verilir. Fotoakım elde edebilmek için p-n ekleminin ışık alması gereklidir. P-n ekleminin uzağında meydana gelen elektron-boşluk çiftleri, tekrar birleşerek yok olurlar. Bu yüzden fotoakıma bir katkıları olmaz (Köse, S.).

2.1.4. P-n eklemlerinde meydana gelen optik olaylar

Güneş hücrelerinde fotonlardan elektrik üretimi, p-n eklem bölgesindeki optik olaylar sonucu gerçekleşir. Bu olaylardan bir tanesi foto iletkenlik olayı, diğeri ise fotovoltaik olaydır. Uygun frekanstaki ışık altında kalan bir yarı iletkenin, iletkenliğinin ve elektriksel özelliklerinin değişmesine foto iletkenlik olayı denir. Yarı iletken malzeme tarafından soğurulan ışığın enerjisi E, yarı iletkenin yasak bant aralığının E_g 'ye eşit veya ondan büyük olma durumlarında gerçekleşebilen bir tepkidir. Buna göre, foto iletkenliğin gerçekleşmesi için,

$$E_g \leq E_f = h c / \lambda \quad (2.10)$$

bağıntısının sağlanması gerekir. Burada;

- h Planck sabiti,
- c ışık hızı
- λ yarı iletken üzerine gelen ışığın dalga boyu

Katkılı yarı iletkenlerde katkı atomlarının iyonlaşma enerjileri çok küçük olduğundan, foto iletkenlik ışınların dalga boylarının normalden büyük olduğu durumlarda da gerçekleşebilir (Köse, S.). ışınların gerçekleştiğini göstermeyi sağlayan mekanizmalarda foto iletkenlik kullanılır (Oral M.). ikincil olarak p-n eklemlerinde gerçekleşen en önemli reaksiyon fotovoltaiik olaydır. Işığın herhangi bir yarı iletkeninde, ışık demetinin sahip olduğu enerji ile elektron-boşluk çifti oluşturması olayına denir. Fotovoltaiik olay sonucu oluşan akım da fotoakımdır. Fotovoltaiik etkinin gerçekleşmesi ve sonucunda fotoakım oluşturmak için p-n eklemının bir ışık demetine maruz kalması gerekmektedir. p-n eklem bölgesinin dışında oluşan elektron-boşluk çiftleri, tekrar ayrılarak yok olurlar. Bu sebepten dolayı bu p-n eklemlerden fotoakım elde edilemez.

2.2. Güneş Hücreleri Tarihi

Edmond Becquerel 1839 yılında, elektrolit üzerine düşen ışığın, elektrotlar arasında oluşan gerilimi gözlemleyerek fotovoltaiik olayını keşfetmiştir. Fotovoltaiik etki ilk kez bu durumda gözlenmiştir. Katılardaki benzer bir olayı ilk olarak selenyum kristalleri üzerinde 1876 yılında G.W. Adams ve R.E. Day göstermiştir.1914 yılında fotovoltaiik diyotların (akımı tek yönde geçiren elektronik devre elemanı) verimliliği %1 değerine ulaşmış ise de gerçek anlamda güneş enerjisini %6 verimlilikle elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaiik diyotlar ilk kez 1954 yılında silikon kristali üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu tarih fotovoltaiik güç sistemleri için dönüm noktası olarak kabul edilir. Ayrıca bu tarihten sonraki yıllarda uzay araçlarında kullanılacak güç sistemleri için de araştırmalar ve tasarımlar yapılmıştır. Fotovoltaiik güç sistemleri 1960'ların başından beri uzay çalışmalarında kullanılan malzemelerdir (Url-1).

Güneş hücrelerinin endüstriyel anlamda elektrik eldesinde kullanılması için Ar-Ge çalışmaları 1954 yılında başladı. Ancak istenilen seviyede bu alana yoğunlaşılması 1973 yılındaki "1. petrol bunalımı" ile başlamıştır. Amerika, Avrupa ve Japonya geniş sermayeli ve geniş kapsamlı Ar-Ge projeleri başlatılmıştır. Yapılan çalışmalar her ne kadar geleneksel silisyum hücre verimi arttırmaya yönelik olsa da, yeni nesil güneş hücreleri için malzeme arayışı ve verim artırma çalışmaları da yapılmaktaydı. (Karamanav M.).

Güneş hücreleri konusunda araştırmalar, yoğun bir şekilde devam etmektedir. Güneş hücreleri genellikle yarıiletken maddeler kullanılarak yapılırlar. Fotovoltaik hücrelerin yapılarının anlaşılması ve verimlerinin arttırılabilmesi için yarıiletken maddelerin özelliklerinin bilinmesi gereklidir. (Boz O. H.)

2.3. DSSC Güneş Hücreleri

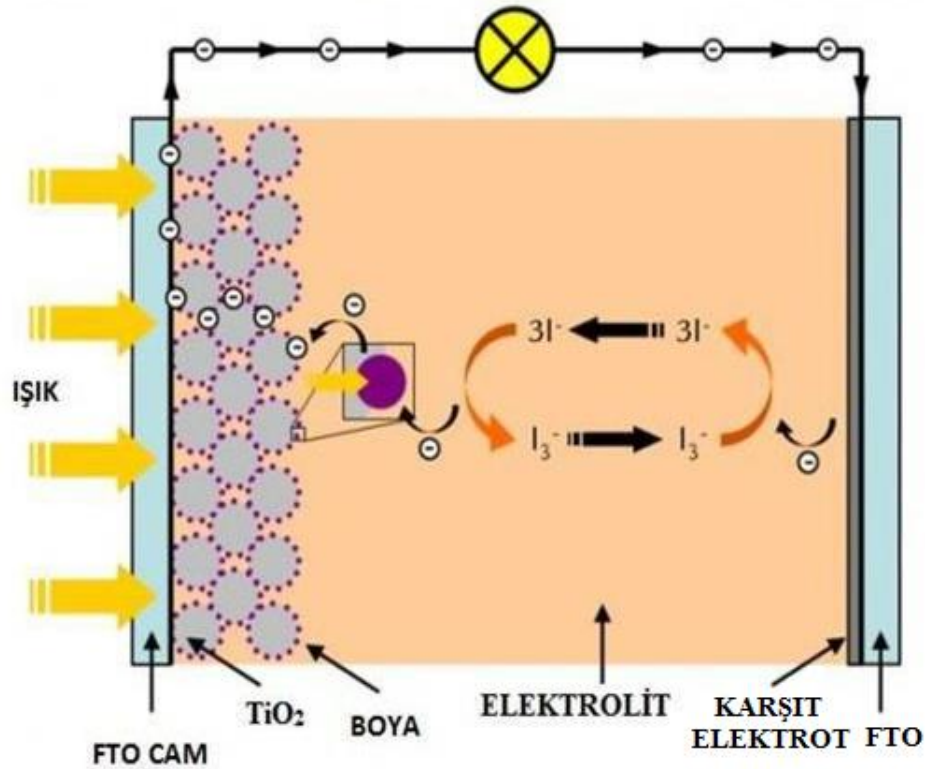
Güneş hücreleri üretiminde organik materyaller olan iletken polimerler, boyalar, pigmentler ve sıvı kristaller kullanılmaktadır. Bu malzemelerin içinde fotofiziksel özelliği iyi bilinen ve üzerinde çalışılan malzeme iletken polimerlerdir. Yeni gelişmekte olan ve son teknoloji diye düşünölen boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC) 1991 yılında Gratzel ve O'Regan tarafından keşfedilmiştir. Bu sebepten dolayı bu tür güneş hücreleri literatürde Gratzel pili olarak da geçmektedir. Aşağıda, araştırmalar sonucunda elde edilmiş olan, ideal bir hücrenin barındırması gereken temel özellikler verilmiştir.

- I. 1-1,7 eV band genişliği,
- II. Direkt band aralıklı yapı,
- III. Düşük maliyet,
- IV. Korozif olmaması ve çevreye zararsız olması,
- V. Yüksek fotovoltaik dönüşüm veriminin olması,
- VI. Soğurma katsayısının yüksek olması,
- VII. Çalışma süresinin uzun olması.

Endüstriyel anlamda kullanımda karşılaşılan birincil sorun kimyasal olarak kararlı yapıda olmalarıdır. Boya duyarlı güneş hücrelerinin inorganik güneş hücrelerine kıyasla üretimi daha pratiktir. Ayrıca maliyetlerinin az olması ve büyük alanlara kaplama ile uygulanabilmesi boya duyarlı güneş hücrelerine kullanımda avantaj sağlamaktadır. Farklı malzemelerin kullanılması ile farklı özelliklere sahip (esnek, saydam vb.) hücrelerin eldesi farklı kullanım alanı ortaya çıkarmaktadır. Organik malzeme için konjuge polimerlerin kullanıldığı güneş hücreleri inorganik materyal kullanılanlarına kıyasla yüksek molar soğurma katsayısına sahiptir.

2.3.1. DSSC yapısı

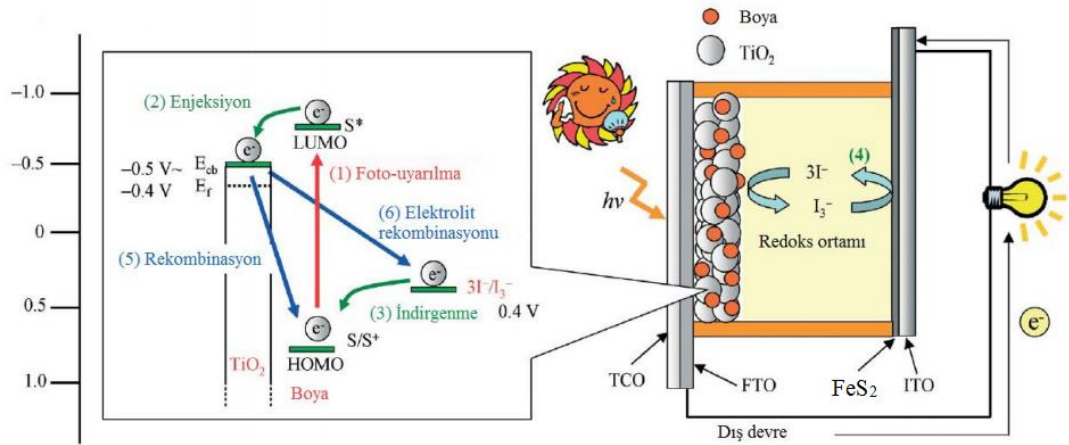
Yaygın olarak kullanılmakta olan OPV (organik hücreler), iki elektrot arasında bulunan verici (Donör) ve alıcı (Akseptör) çift tabakalı cihazlardır. Uyarılma sonrası donörün HOMO'su ile akseptörün LUMO'su arasındaki elektron geçişleri ve yük ayrımı olması ve bunun elektrotlara iletilmesi ile bir elektrik alan oluşumu fotoakımın ve fotovoltajın oluşmasını sağlar. Diğer bir yandan organik malzemelerin aktif kullanım süreleri çok kısa olduğu için sadece 10 nm kadar mesafeye iletim yapabilmektedir. Söz edilen uzaklıktan daha uzun bir iletim yolu olması durumunda fotoakım bir işe yaramaz. Böylece güneş hücresinin etkisi azalır ve verimi düşer. Organik güneş hücrelerinin mümkün oldukça ince yapılmaları bu problemi çözebilecektir. Bu çözüm bilindiği için yakın zamanda üretilen güneş hücreleri "bulk heterojunction" formunda elde edilmektedirler. Donör ve akseptör karışımı elde edilmekte ve donör-akseptör temas alanı yükseltilerek iletimin çabuklaşması mümkün olmaktadır. Boya duyarlı güneş hücrelerinde polimer malzeme kullanılmaz. Bunun yerine taban malzeme üzerine sentezlenen nano kristal yapılar ile yarıiletken elde edilmektedir. Boya duyarlı güneş hücreleri temel olarak fotoanot, fotokatot, redoks çifti ve boyar maddeden oluşmaktadır (Kılıç B. ve diğ.).



Şekil 2.15 DSSC şematik gösterimi

2.3.2. DSSC çalışma prensibi

DSSC'lerin çalışması ilk olarak ışığın absorplanması ile başlar. Boya duyarlı güneş hücrelerinde ışık TiO_2 yarıiletkeni üzerine absorplanan boya malzemesi tarafından absorplanır. Işık demetini soğuran boyar madde foton enerjisini alarak aktif (uyarılmış) hale geçer. Uyarılan boya moleküllerinden bir elektron kopar ve fotoanodun iletkenlik bandına geçer. Elektron yönünden eksik kalan boya maddesinin eksik elektronu redoks çifti tarafından gerçekleştirilen tepkime ile doldurulur. Bu durumda boyar madde indirgenmiş olur. Redoks çifti ise karşıt elektrottan indirgenir. Toplam yük her zaman sıfır kalır dolayısıyla kimyasal herhangi bir değişim gözlenmez. Bu elektron aktarım süreçleri sonunda foto-akım meydana gelir. Boya duyarlı güneş hücrelerinin sürekliliği için indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinin sürekli devam etmesi gerekmektedir (Kılıç B. ve diğ.).



Şekil 2.16 Boya duyarlı güneş hücresi çalışma prensibi

Boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılan boya moleküllerinin bazı temel özelliklerde olması gerekmektedir. Bu özellikler aşağıda sıralanmıştır.

- I. Görünür bölge dalga boyunda (400-700nm) absorplama yapmalıdır. Bu dalga boyunda absorpsiyon yapan boya molekülleri güneş hücrelerinde istenen 1.35 eV bant aralığını yerine getirir.
- II. Yüksek absorpsiyon yapabilmelidir.
- III. Boyanın uyarılmış hal enerjisi, TiO_2 'nin iletkenlik bandının çok az üzerinde olmalı ve enerji farkı elektron transferine izin verecek yeterlilikte olmalıdır.

Ayrıca boyanın temel hal enerji düzeyi de elektrolitin indirgenme-yükseltgenme potansiyelinin biraz altında olmalıdır.

- IV. Hızlı elektron transferi yapabilmeli.
- V. Kararlı yapıda olmalıdır.
- VI. Yüksek çözünürlüğe ve bağlayıcı fonksiyonel gruplara sahip olmalıdır.

2.3.3. DSSC boyar maddesi

Boya duyarlı güneş hücrelerinde farklı boyar maddeler kullanılabilmektedir. En çok tercih edilen boyar madde rutenyum kompleksli maddelerdir. Tercih edilmelerinin temel sebebi yüksek verime sahip olmalarıdır. Fakat Rutenyum polipiridil boyaların da eksi yönleri vardır. Bu negatif yönler; zor sentezlenmeleri, Yüksek maliyet, düşük molar soğurma katsayısına sahip olmaları ve soğurma aralıklarının çok dar olması gösterilebilir. Organik boyaların Rutenyum kompleksli boyar maddelere kıyasla daha yüksek molar absorpsiyon katsayısı vardır ve farklı şekillerde modifiye edilebilirler. Bu durumda istenilen özelliklere sahip bir boyar madde sentezi yapmak mümkün olabilmektedir (Boz O.H.).



3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümde deneysel sistemler ve deneysel prosedürler anlatılmaktadır. Çalışmalar Yalova Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Enerji Lab-1’de yapılmıştır. Çalışmada aşağıda bahsedilen konular incelenmiştir.

- FTO taban malzemenin temizlik prosesi
- Grafen eldesi
- Grafen çözme ve FTO üzerine büyütme
- TiO₂ fotoanot sentezi
- FeS₂ CE sentezi
- Hidrotermal büyütme
- Yapılan analizlerin yapısal (XRD, SEM) ve optiksel (UV-Visible soğurma ve transmitans, FTIR) karakterizasyonları

3.1. Taban Malzeme Temizlik Prosesi

Temizlik prosesi yapılan çalışmanın en önemli adımlarından biridir. Sentezleme yapılacak olan numunenin yüzeyinin oldukça temiz ve arındırılmış olması gerekmektedir. Taban malzeme üzerinde bulunan herhangi bir safsızlık sentezlenen yarıiletkenle karışarak analizler sonucunda yanlış bulgular elde edilmesine yol açabilmektedir. Bu nedenle bu çalışmada temizlik prosesine önem verilmiştir ve titizlikle gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan taban malzeme aşağıda belirtilen kimyasallar ile, her birinde 5 dakika kalmak suretiyle temizlenmiştir. İşlemler daha iyi çözünme ve arınma için ultrasonik banyo içinde gerçekleştirilmiştir.

- Triklor Etilen
- Aseton
- Metil alkol

Her bir kimyasaldan sonra deiyonize su ile yıkanmıştır.

3.2. Grafen

Grafen, bal peteği Őeklindeki yapısı ile karbon atomlarından oluŐmuŐtur. Karbon atomu Özellikleri itibari ile bulunabilecek ilginĕ elementlerden biridir. Karbon birĕok allotropu ve farkli sentezlenen formları ile yaŐamımızda kullanıma uygun haldedir. En bilinen karbon allotropu kurŐun kalemlerde kullanılan grafit ve elmadır. Diğer yandan ileri teknoloji materyallerde kullanılması hedeflenen karbon formları nanotüp ve fulleren yapıları da vardır. Bu yapılar sentezlenerek elde edilir. Katı hal fiziğinde Önemli yerleri olan bu yapılar 2004 yılından sonra daha da popöler olmuştur. Bunun sebebi ise grafenin 2004 yılında ancak sentezlenebilmiŐ olmasıdır. Grafenin Őneminin anlaşılabilmesi iĕin örnek vermek gerekirse; 2010 Nobel Fizik Ődölu, "iki-boyutlu grafen malzemesi" ile ilgili araŐtırmaları ve ĕalıŐmalarından dolayı Andre Geim ve Konstantin Novoselov'a layık görölmüŐtur.

IBM'e bağlı araŐtırmacılar ĕok ince madde olan ve elektronik dünyasının 'mucizevi' maddesi olarak anılan 'grafen' yapılan geliŐmiŐ bir devreyi tanıtmıŐlardır. 'Grafen' devreleri sayesinde, mobil cihazlar eskisine oranla verileri ĕok daha hızlı bir Şekilde iletebilmektedirler. Őimdiye kadar keŐfedilmiŐ en ince malzeme, karbon atomları arasında bir atom kalınlığında düzlemsel tabaka 'grafit'tir. 2 Boyutlu kristal allotrop karbondur (Arseven M.).

3.2.1. Grafen kullanım alanları

Grafen günümüzde her alanda kullanılabilir bir malzeme haline gelmiŐtir. Bu ĕalıŐmada da olduğu gibi grafen, güneş hücreleri uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Grafenin farkli Şekillerde kullanımıyla esnek, saydam vb. güneş hücreleri elde edilmesi mümkündür. Bu durum da yatırımcıların dikkatini oldukça ĕekmektedir. Grafen yapı olarak saydam ve iŐıđı geĕiren bir yapıya sahip olduğu iĕin güneş hücrelerinde kullanılması durumunda dalga boylarına göre %2'lik bir absorpsiyon değeridir. Bu da güneş panellerinde bir avantaj sağlamaktadır.

Grafenin bir diğer uygulama alanı pil, kapasitör ve batarya gibi depolama birimleridir. Tek atom kalınlığındaki grafen katmanının, kâğıt gibi buruŐtularak top hale getirilmiş formu, üç boyutlu grafen olarak adlandırılıyor. Grafenin bu formu pil ve bataryalarda hızlı dolum ve hızlı deŐarj gibi avantajlara sahip.

Isı iletiminde oldukça güçlü olan karbon allotropu elmas, grafen kullanımından sonra geri plana itilmiştir. Bu alanda da grafen kullanılmaya başlanmıştır. Bu da grafenin ısı transfer merkezi olarak kullanılmasının önünü açmış durumdadır.

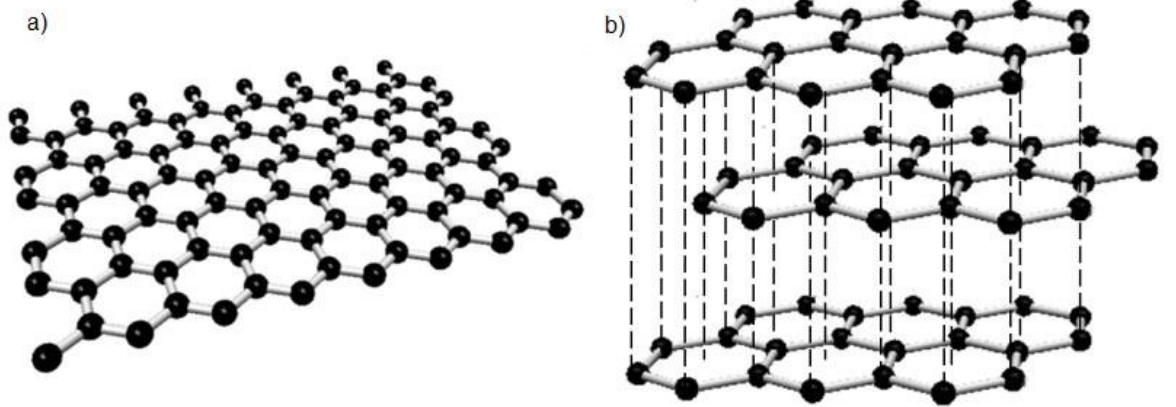
Günümüzde sıkça kullandığımız dokunmatik ekran teknolojisinde de grafen kullanılabilir. Bilgisayar, tablet, telefon vb teknoloji aletlerinde grafenin kullanım alanı oldukça geniştir.

Grafenin bir diğer kullanımı yeni nesil transistörlerde olmaktadır. Ayrıca grafen, hidrojen depolamada ve yakıt hücrelerinde kullanıma uygundur.

Grafen kullanılarak üretilen levhalar; gürültüsüz elektronik sensör, sentetik kas vb. alanlarda kullanıma uygundur. Bilim insanları, grafen kullanılarak üretilen nanoelektro-mekanik cihazları, virüs vb. varlıkların tespitinde kullanmaktadır (biomoleküler sensörler). Nanotel alan-etki transistörü ile, grip virüsü gözlenebilmiştir. Birçok virüsü aynı anda algılayarak bulabilecek cihazlar da geliştirilmektedir (Uslu İ.).

3.2.2. Grafen yapısı

Hidrokarbonlar gibi karbon ihtiva eden moleküllere maruz kaldığında grafen tabakaları kendilerini tamir edebilen hollere sahiptir. Saf karbon atomlarıyla bombardımanda altıgen içinde boşlukları tamamen doldurulabilir.



Şekil 3.1 a) grafen yapısı, b) grafit yapısı şematik gösterimi

3.2.3. Grafen üretim yöntemleri

Grafen Çeşitli yollarda farklı formlarda elde edilebilir. Bu yöntemlerde birincisi; HOPG kimyasal exfolasyondur. HOPG'den ayrıştırma, kimyasal buhar çöktürmesi ve epitaksiyel büyüme gibi belli başlı tekniklerle üretilebilmektedir. Özellikle, hali hazırda yarıiletken bir taban olan Silikon Karbür (SiC) üzerinde epitaksiyel olarak grafenin büyütülmesi yöntemi, mevcut Si tabanlı elektronik aygıt üretim teknolojilerine uyarlanabilirliği bakımından ön plana çıkmaktadır.

Bir diğer yöntem ise; Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) yöntemidir. Bu yöntem, vakum altında herhangi bir kaynaktan (katı ya da sıvı) buhar aktarımı ve yoğunlaştırma ile kaplama prosesidir. İşlem şartları dikkatle kontrol altında tutulduğu durumda bu yöntem ile çok küçük boyutlarda (atomik ve ya nano) sentezlemeler yapılabilmektedir. Bu sebepten dolayı bu metot çok yönlü bir metottur.

Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemi ile de grafen eldesi mümkündür. Kimyasal buhar biriktirme (CVD), oldukça eski bir prosestir. İlk pratik uygulaması olarak, 1880'lerde akkor lamba filamentlerinin dayanıklı hale getirilmesi için, filamentlerin karbon ya da metallerle kaplanması örnek verilebilir.

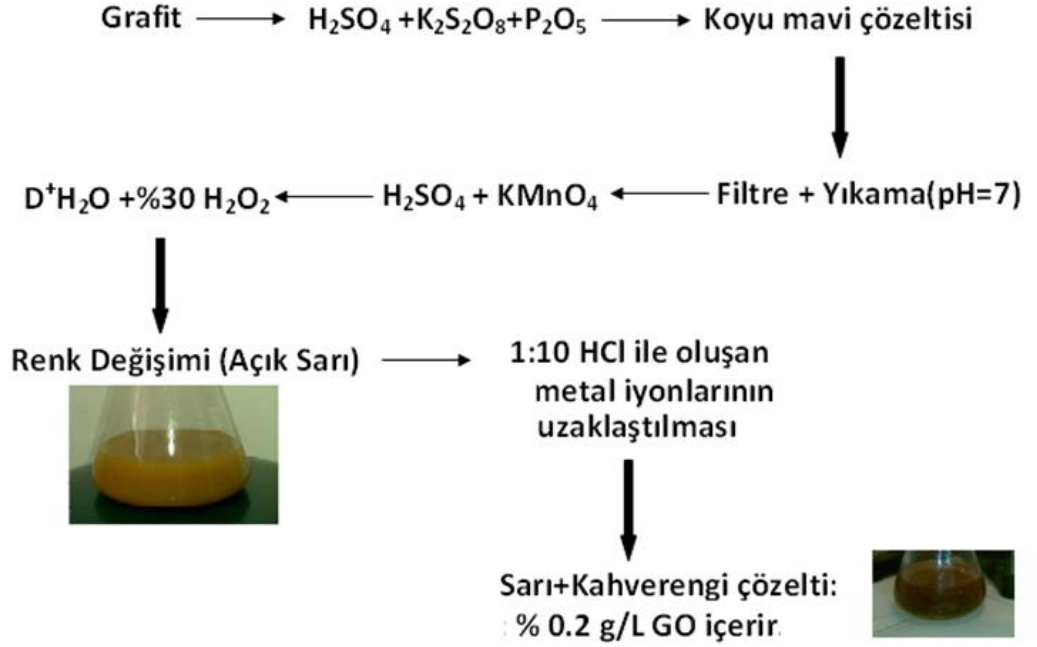
Son olarak grafen elde etmek için kullanabileceğimiz bir diğer yöntem ise Hummers metodudur. Grafen üretiminde yaygın bir yöntemdir. Bu çalışmada grafen eldesi için Hummers metodu kullanılmıştır.

3.2.4. Hummers metodu

1899 yılında Staudenmaier grafenin oksitlenebilirliğini geliştirmek istemiştir. Bu deneyin daha pratik bir yolunu bulmuştur. Staudenmaier'in bu girişiminden 60 yıl sonra Hummers ve Offeman bu fikri geliştirdiler ve farklılaştırdılar. Bu fikirde oksitlenme Potasyum permanganat ($KMnO_4$) ve derişik sülfirik asit (H_2SO_4) ile yapılıyordu. Üretilen grafit Brodie ve Staudenmaier'in deneylerindeki sonuçlara yakındı ve alternatif olarak kullanılabilir durumdaydı. 2013 yılında Bu metotta kullanılan derişik sülfirik asit yerine Sülfirik asit/fosforik asit karışımının daha çevreci olacağı iddiasını ortaya atan Chen ve Arkadaşları Geliştirilmiş hummers metodunu ortaya çıkardılar (J. Chen, 2013; Dreyer ve ark. 2010). Zaman içerisinde küçük değişikliklere uğrasalarda, bu üç metod grafen oksit hazırlamak için temel oluşturmaktadır (Dreyer ve ark. 2010). Bu üç deney aynı zamanda oksidasyon

seviyesinin yalnızca kullanılan oksidanta değil, reaksiyon şartları ve kullanılan grafit kaynağına bağlı olarak varyasyon gösterdiğini de ortaya koymuştur(Dreyer 2010).

Hummers metodu ile grafen nanotabakaların elde edilmesi aşağıda özetlenmiştir.



Şekil 3.2 Hummers metodu ile grafen nanotabakaların elde edilmesi

Çözelti şeklinde hazırlanan grafen nanotabakalar FTO taban malzemesi üzerine kaplanarak DSSC için yukarıda belirtilen özelliklerdeki grafen taban malzemesi elde edilmiştir.

3.2.5. Grafen özellikleri

Grafenin bir yüzeyi normal bir atom yüzeyinden 100 kat daha kimyasal olarak etkindir. Grafen kimyasal olarak en aktif karbondur. Grafenin içyapısı yarı-metal veya sıfır boşluklu yarı iletken olmasıdır. Grafen oda sıcaklığında yüksek hareketliliğe sahiptir. Elektrik iletme derecesi bakırla boy ölçülebilir derecededir. Tek atom kalınlığı çıplak gözle görülebilir ve beyaz ışığın %2.3 emebilir. Düz grafen silindirik şekle gelmeye yani kaydırma ve eğilmeye karşı kararsızdır. Grafen bilinen en sert materyal olan hipotetik çelik filminden 100 kat daha serttir, Young modülü (sertliği) 1 TPA(15000000psi)

Fiziksel Özellikleri:

- Elektriksel olarak oldukça kuvvetli bir malzemedir. Hacimsel olarak kapladığı alan oldukça küçüktür.
- Yapısı oldukça dalgalıdır ve 2 boyutta herhangi bir şekil alabilmesi için bir taban malzeme gereklidir.
- Yapıtışı karbon olduğu için küçük yapıdadır ve bu da kullanımda avantaj sağlar.
- Grafen: 250,000 cm²/ Vs, Si: 1360 cm²/ Vs
- Kristal yapısı düzenlidir.
- Çok reaktif bir yapıda değildir.
- Transparan bir yapıdadır.
- Yüksek mobiliteye sahiptir. 15000cm²/Vs
- Sıcaklığa karşı dirençlidir (-75 ile +200 °C)
- Isıl iletkenliği yüksektir (5000 W/mK)
- Gerilme direnci yüksektir (Arseven M.)

3.2.6. Grafen çözme

Çözünmemiş halde elde edilen grafenin öncelikle bir çözücü ile çözülmesi gerekmektedir. Çözücü olarak DMF (dimetil formamid) kullanılmıştır. 0,148g Grafen üzerine 5-10 mL DMF eklenerek 20-30 dakika ultrasonik banyoda çözünmesi sağlanarak sıvı hale getirildi. Isıtıcı manyetik karıştırıcı 100 °C ye ayarlandı. Isıtıcı üzerindeki FTO üzerine pipet ile enjekte edilen grafen FTO üzerine tamamen kaplandı.

3.3. FeS₂ (Pirit)

FeS₂ temel olarak bir mineral taşıdır. Doğada bulunabildiği gibi kimyasal yöntemlerle de sentezlenebilir. Birçok alanda kullanılabilen pirit son olarak özellikleri ile güneş hücreleri üzerine çalışan araştırmacıların dikkatini çekmiştir ve bu alanda da kullanılmaya başlanmıştır. Bu çalışmada da yarıiletken kübik pirit sentezlendi ve boya duyarlı güneş hücrelerinde karşıt elektrot olarak kullanıldı.

3.3.1. FeS₂ kullanımının avantajları

Boya duyarlı güneş hücrelerinde karşıt elektrot olarak Pt kullanılmaktadır. Bu da hücre maliyetine büyük bir etki etmektedir. Bunun sebebi platin madenden çıkarılması ve işlenmesi oldukça zahmetli bir elementtir. Bu da hücre maliyetini arttırmaktadır. Ayrıca

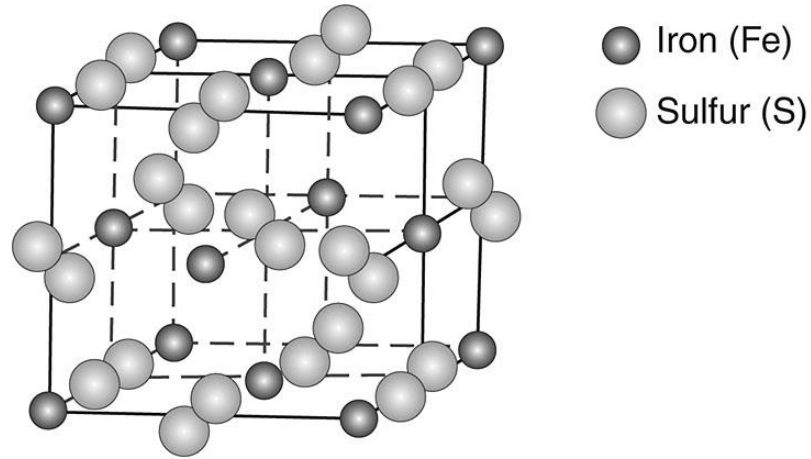
Pt'nin çevreye korozif ve radyoaktif etkileri de vardır. Grafen/FeS₂ kullanımı ile bu problemleri minimize etmek oldukça mümkündür (Kılıç B. ve diğ.).

- Grafen/FeS₂ elde etmesi ve işlemesi oldukça düşük maliyetli malzemelerdir.
- Herhangi bir korozif etkide bulunmazlar.
- Elektron transfer hızları yüksektir.
- Yüksek elektron mobilitesine sahiptir.
- Son olarak yüksek absorpsiyon değeri vardır.

Bu özellikler bir araya geldiğinde grafen/FeS₂'nin Pt karşıt elektroda bir alternatif olabileceği düşünülmektedir.

3.3.2. FeS₂ yapısı

Sentezlenmek istenen FeS₂ yarıiletkeni kübik yapıda olacaktır. Çalışmanın düzgün ilerlemesi durumunda elde edilecek numunenin yüksek kristallikte ve homojen bir dağılımda olması beklenmektedir. Aşağıda FeS₂ birleşiminin yapısal gösterimi mevcuttur.



Şekil 3.3 Pirit (FeS₂) yapısı şematik gösterimi

Piriti (FeS₂) aslında bir tür doğal taş olarak tanımlayabiliriz. Çeşitli alanlarda farklı amaçlar için de kullanılan pirit doğada şekildeki gibi bulunabilmektedir.



Şekil 3.4 Pirit mineral hali

3.3.3. FeS₂ üretimi

Üretimde kullanılan sarf malzemeler;

- FeCl₃.6H₂O
- Sülfür tozu (% 99.98)
- Deiyonize su (DI)
- Grafen tozu
- Di-Metil Formamid (DMF)
- Amonyak (%28)
- FTO (Florin Tin Oxide) taban malzeme
- Etanol

Üretimde kullanılan ekipmanlar;

- pH metre
- Manyetik karıştırıcı
- Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklav
- Etüv (Fırın)
- Vakum fırını
- Isıtıcı
- Diğer laboratuvar ekipmanları (beher, petri, pipet, latex eldiven vb.)

FeS₂'nin FTO taban malzeme üzerine sentezinde kullanılan malzemeler yukarıda belirtilmiştir.

Taban malzemeler üzerindeki kirlilikleri ve safsızlıkları gidermek için temizlik prosesi uygulandı. Temizlik sonrası ilk olarak grafen tozu bir çözücü ile çözüldü ve daha sonra temiz taban malzemeye ısıtıcı üzerinde damlatılarak kaplandı. FeS₂ sentezinde ise FeCl₃.6H₂O (Sigma-Aldrich) ve Sülfür tozu (% 99.98) kullanıldı. 40 ml DI su içinde 0.3 g demir klorür ve 0.1 g sülfür hazırlandı. Karışımın pH'ı Amonyak (% 28) ile 11'e ayarlandı. Çözelti 1 saat manyetik karıştırma altında tutuldu. Grafen kaplanan FTO substratı ile karışım, bir Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavın içine yerleştirildi ve mühürlendi. Sonraki aşamada 175 ° C'ye ısıtılan fırına yerleştirildi ve 8 saat boyunca orada tutuldu. İnce filmler, FeS₂ (pirit), grafen / FTO substratı üzerinde elde edildi ve fazla polimer ve iyonları uzaklaştırmak için birkaç kez distile su ve etanol ile yıkandı ve son olarak, bir vakum fırınında 6 saat boyunca 75 ° C'de kurutuldu. Son aşamada, film, 1 saat boyunca 400 ° C'de azot atmosferinde sülfürize edilmiştir. Böylece DSSC üretiminde kullanılabilecek bir karşıt elektrot elde edilmiş oldu.

3.3.4. Hidrotermal

Yukarıda verilen üstünlükleriyle yarıiletken elektroniğinde geniş bir uygulama alanı bulan Grafen/TiO₂ birleşimi farklı tekniklerle büyütülebilmektedir. Bunlar;

- Termal oksidasyon
- Elektron demeti buharlaştırma
- Aktive edilmiş buharlaştırma
- Sprey prolisis
- Metal organik buhar birikimi
- Kimyasal buhar birikimi
- Radyo frekansı magnetron saçılma
- Elektrokimyasal büyütme

TiO₂ nanoporous filmler bu araştırma projesinde hidrotermal yöntemle büyütülecektir. Hidrotermal yöntemin diğer tekniklere nispetle bazı üstünlüklere sahiptir. Bunlar;

- Düşük sıcaklıkta işletim
- Keyfi iletken taban malzeme seçimi
- Kontrol edilebilir film kalınlığı ve morfolojisi

- İstenilen tip (n-tipi ve p-tipi) ve özellikte bileşiklerin büyütülebilmesi için atmosfere açık büyüme hücresi
- Düşük maliyet

olarak verilebilir.

3.3.5. FeS₂ özellikleri

FeS₂ kullanımının amacı içinde barındırdığı özellikleri kullanarak daha avantajlı (yüksek verim, düşük maliyet) bir hücre elde etmektir. Piritin barındırdığı bu özelliklerin başlıcaları şunlardır;

- Geniş bant aralığı,
- Yüksek absorpsiyon değeri,
- Yüksek elektron transfer hızı,
- Düşük maliyet,
- Non-korozif malzeme olması,
- Düşük sıcaklıkta işlem yapılabilmesi.

3.4. TiO₂ Fotoanot

Boya duyarlı güneş hücrelerinde en yaygın kullanılan fotoanot TiO₂ yarıiletkeni ile elde edilmektedir. Boya duyarlı güneş hücrelerinin ilk denendiği günden bu yana birçok farklı alternatif denenmiştir. Fakat TiO₂ yarıiletkeni yerini korumuştur. Bazı yönlerden daha iyi alternatifler olsa bile genel kullanımda tercih edilen kimyasaldır.

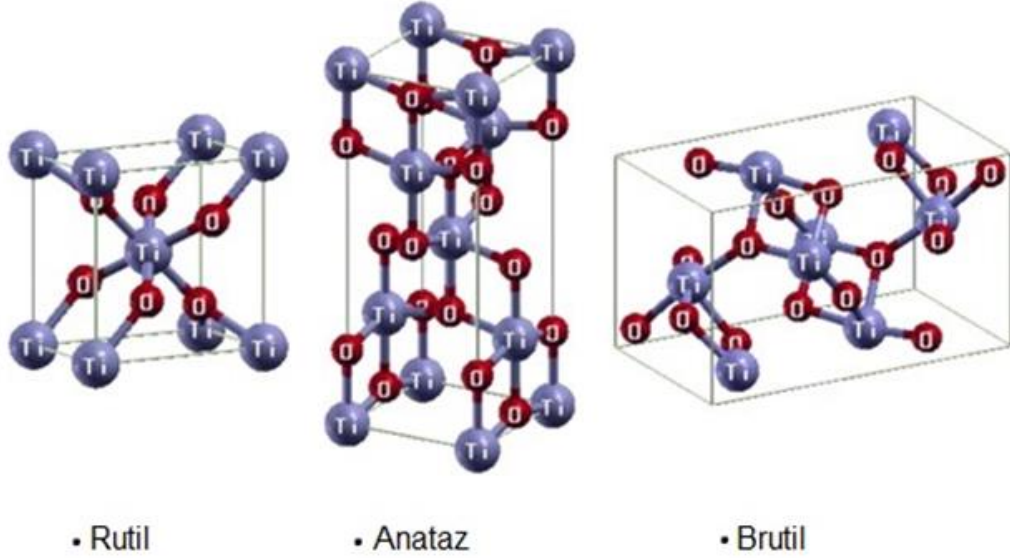
3.4.1. TiO₂ kullanım avantajları

Yukarıda da bahsedildiği gibi TiO₂ en yaygın fotoanottur. Bunun başlıca sebeplerinden biri güvenilir bir yarıiletkendir. Kolay kolay bozunuma uğramaz. Kararlı bir yapıdadır. Bir diğer etken ise korozif bir malzeme olmamasıdır. Çevreye zararlı değildir. Hatta ilaç sanayinde, sağlık sektöründe de kullanılmaktadır. TiO₂ elektron transfer hızı güneş hücrelerinde kullanıma oldukça uygundur. Gözenekli yapıya sahiptir ve homojen bir büyüme gösterir. Bu nedenle de aktif yüzey alanı geniştir. Yüksek absorpsiyon yapabilmesi de üzerine sentezlenen ya da kaplanan kimyasalı daha kolay kabullenmesi anlamına gelmektedir. Bant genişliği 3.2 eV

civarındadır. Bu durum da fotoanot kullanımında istenen bir durumdur (Kılıç B. ve diğ.). Elde edilmesi kolay ve maliyeti düşüktür.

3.4.2. TiO₂ yapısı

TiO₂'nin anataz, rutil ve brukit olmak üzere üç farklı kristal yapısı mevcuttur. Anataz yapı düşük sıcaklıkta baskın şekilde ortaya çıkarak piramit yapısında kristalleşme göstermektedir. Bant genişliği 3.2 eV seviyesindedir. Sahip olduğu bu özellik boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanıma uygun hale getirmiştir ve tercih edilmektedir. Rutil formda ise yüksek sıcaklıklarda ve iğne yapısında kristalleşme göstermektedir. Güneş ışınlarının %4'lük kısmını soğurabilmektedir. Bu soğurma sonucunda uyarılarak güçlü yükseltgen halini almaktadır. Güçlü yükseltgen yapı istenmeyen bir özellik olduğundan rutil tercih edilmeyen bir yapıdır. Bu yapı istenmeyen reaksiyonları meydana getirerek güneş hücresinin kararlılığını azaltmaktadır. Brukit formu ise zor elde edilebilen bir yapıdır. Bu nedenle kullanımı tercih edilmemektedir. Bu yapıların şematik gösterimi şekilde verilmiştir.



Şekil 3.5 TiO₂ farklı yapıları şematik gösterimi

3.4.3. TiO₂ fotoanot üretimi

Üretimde kullanılan sarf malzemeler:

- TiO₂ tozu
- HCl
- Deiyonize su (DI)
- Amonyak
- FTO

Üretimde kullanılan ekipmanlar:

- pH metre
- Manyetik karıştırıcı
- Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklav
- Etüv (Fırın)
- Vakum fırını
- Isıtıcı
- Diğer laboratuvar ekipmanları (beher, petri, pipet, latex eldiven vb.)

Üretimde kullanılan malzemeler yukarıda listelenmiştir.

Her zamanki gibi ilk olarak temizlik prosesi uygulandı. FTO taban malzeme gerekli kimyasallarla safsızlıklarından arındırıldı. Temiz FTO taban malzeme teflon kaplı paslanmaz çelik otoklav içerisine konuldu. 0.1 g TiO₂ tozu 40ml deiyonize su, 10 ml HCl ve 3 ml amonyak ile karıştırılarak çözelti elde edildi. Bu çözelti teflon kaplı paslanmaz çelik otoklav içine ilave edildi. Kapatılıp mühürlendi ve 175 °C ısıtılmış fırında (etüv) 8 saat (numunenin istenilen kalınlığına göre 6, 8, 12, 24 saat seçenekleri kullanılabilir) bekletildi. Çıkarılıp soğutulduktan sonra etanolla ve deiyonize su ile yıkandı. 400 °C'de 1 saat tavlama işlemi yapıldı. Boya ile duyarlı hale getirmek için N719 kimyasal boyar madde tozu kullanıldı. N719 DFM ile çözüldü. Fotoanot 0.5 M boyar madde içine 6 saat boyunca batırıldı ve boyanın absorplanması sağlandı. Üzerinde tortu kalmaması için etanol ve deiyonize su ile yıkandı. Son olarak vakum fırınında 75 °C'de kurutuldu. Böylece boya ile duyarlaştırılmış TiO₂ fotoanot elde edilmiş oldu.

3.4.4. TiO₂ özellikleri

TiO₂ boya duyarlı güneş hücrelerinde yaygın kullanımı olan bir yarıiletkenidir. Bu fotoanodun bu kadar tercih edilmesinin başlıca sebepleri:

- Güvenilir bir yarıiletkenidir,
- Kolay kolay bozunuma uğramaz. Kararlı bir yapıdadır,
- Korozif bir malzeme değildir. Çevreye zarar vermez,
- Gözenekli yapıya sahiptir,
- Homojen bir büyüme gösterir. Bu nedenle de aktif yüzey alanı geniştir,
- Yüksek absorbanansa sahiptir,
- Bant genişliği 3.2 eV civarındadır,
- Elde edilmesi kolay ve maliyeti düşüktür.

3.5. Deneysel Çalışma

TiO₂ mezoporoz fotoanot sentezinde iki yöntem kullanabilmekteyiz. İlk yöntem hidrotermal, ikinci yöntem ise Dr. Blade metodudur. Bu çalışmada kullanılan sentezleme yöntemi daha sağlıklı ve kontrollü bir sonuç elde edildiği için hidrotermal olarak belirlenmiştir. Fotoanot hazırlandıktan sonra, grafen, karşı elektrodu oluşturmak için modifiye Hummers yöntemi ile grafit tozundan (Alfa Aesar, 325mesh,% 99.9995) sentezlenmiştir. Bundan sonra, grafen katman, derin kaplama yöntemi ile başka bir FTO substratına aktarıldı. FeS₂ sentezinde FeCl₃.6H₂O (Sigma-Aldrich) ve Sülfür tozu (% 99.98) kullanıldı. 40 ml DI su içinde 0.3 g demir klorür ve 0.1 g sülfür hazırlandı. Karışımın pH'ı Amonyak (% 28) ile 11'e ayarlandı. Çözelti 1 saat manyetik karıştırma altında tutuldu. Grafen kaplanan FTO substratı ile karışım, bir Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklavın içine yerleştirildi ve mühürlendi. Sonraki aşamada 175 ° C'ye ısıtılan fırına yerleştirildi ve 8 saat boyunca orada tutuldu. İnce filmler, FeS₂ (pirit), grafen / FTO substratı üzerinde elde edildi ve fazla polimer ve iyonları uzaklaştırmak için birkaç kez distile su ve etanol ile yıkandı ve son olarak, bir vakum fırınında 6 saat boyunca 75 ° C'de kurutuldu. Son aşamada, film, 1 saat boyunca 400 ° C'de azot atmosferinde sülfürize edilmiştir.

Hibrit DSSC'ler, N719 boya moleküllerininin 6 saat boyunca hazırlanmış fotoanotların (TiO₂ mezoporoz film) yüzeyleri üzerine adsorbe edilmesiyle hazırlandı. Bu işlem, substratların N719 boyasınının 0.5 mM'lik bir çözeltisine batırılmasıyla

gerçekleştirilmiştir, ancak substratlar 30 dakika boyunca 100°C 'de tavlannmıştır. 6 saat sonra, örnekler çıkarıldı, asetonitril ile durulandı ve nitrojen gazıyla kurutuldu. Boya duyarlılaştırılmış TiO_2 ve grafen / FeS_2 CE, 20 μm kalınlığında şeffaf bir Surlyn filmi (Meltonix 1170, Solaronix) kullanılarak birlikte sıkıştırılmıştır. Asetonitril içinde 0.5 M tetrabütülamonyum iyodür, 0.05 M I₂ ve 0.5 M 4-tert-bütülpiridin içeren elektrolit, kılcal etki kullanılarak iki elektrot arasına sokulmuştur. Sentezlenen fotoanot ve karşıt elektrodun (CE) aktif alanı tipik olarak 0.25 cm^2 olarak ayarlandı.

3.6. DSSC Fabrikasyonu

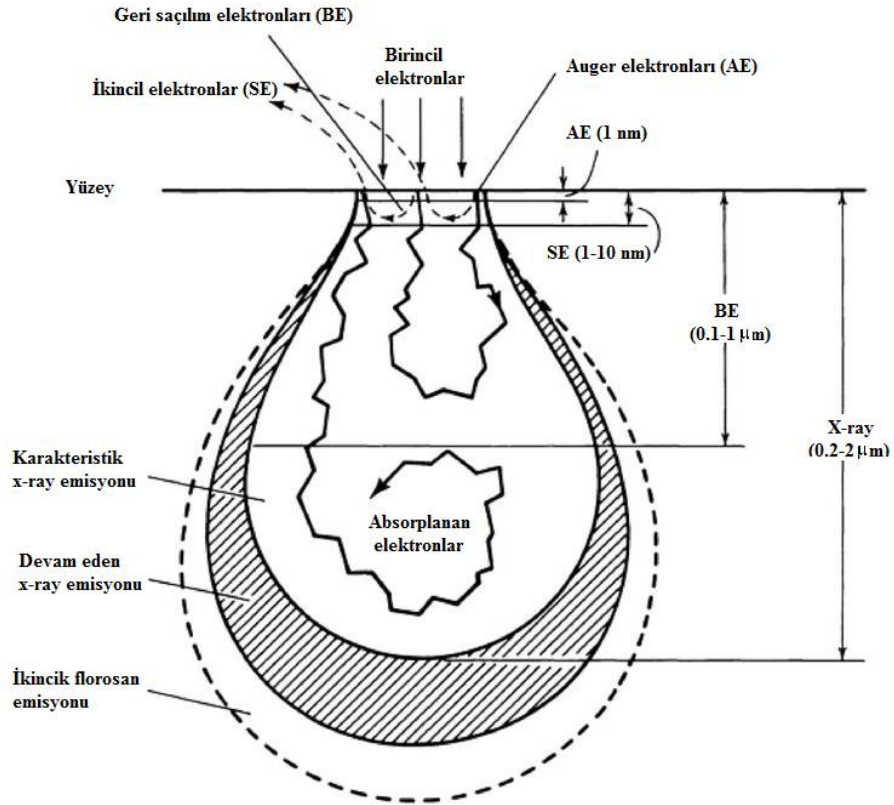
Yukarıda anlatıldığı gibi TiO_2 mezoporoz fotoanot ve grafen/ FeS_2 karşıt elektrot ayrı ayrı sentezlenmiştir. Büyütme işleminin ardından 0.25 cm^2 aktif tabaka kalacak şekilde grafen taban malzemesi üzerinden sıyıldıktan sonra boya (N719) adsorblama işlemine tabi tutularak DSSC fabrikasyonu için hazır hale getirilecektir. 1.5cm x 2 cm boyutundaki grafen/ FeS_2 karşıt elektrodu ile elde edilen fotoanot yüzeyleri bir birine bakacak şekilde sandviç geometrisinde bir araya getirilecektir. Ayrıca, genelde boya duyarlı güneş hücrelerinde karşıt elektrot olarak kullanılan Pt için de bir başka hücre elde edilecektir. Elde edilen bu iki hücre her standardı aynı olurken farklı olduğu tek nokta karşıt elektrot kullanımını olacaktır. Bu durum da grafen/ FeS_2 karşıt elektrodu ile Pt karşıt elektrodu kıyaslamamız için bize imkân sağlayacaktır. Hücre fabrikasyonuna devam edecek olursak; i ki elektrot bir birine şeffaf termoplastik polimer kullanılarak yapıştırılacaktır. Hem çalışma elektrotun hem de karşıt elektrotun 1cm'lik kısımları ölçüm ve karakterizasyon için dışarıda bırakılacaktır. Elektrotlar 150°C 'deki ısıtıcı üzerinde, yüzeye karşıt elektrot temas edecek şekilde 10 saniye hafif bastırılarak tutulur. Termoplastik polimer 100°C 'nin üzerinde erimeye başlamakta ve iki elektrot bir birine çok iyi yapışarak arada I⁻/I₃ elektrolit için 20 μm genişliğinde bir boşluk kalmaktadır. Hazırlanan elektrolit hücre içerisine enjekte edilerek vakum altında yaklaşık 5 dakika bekletilmektedir. Vakum çemberinden çıkarılan hücrelerin karşıt elektrotları üzerindeki delik bir parça Al kaplı termal plastik ile kapatılarak güneş hücresi fabrikasyonu tamamlanacaktır.

3.7. Analizler

Elde edilen nano yarıiletkenlerin (foto anot ve karşıt elektrot) karakterize edilmesi için birçok analiz kullanılmaktadır. Fiziksel, kimyasal ve yüzeysel özellikler farklı analizlerle ortaya çıkmaktadır. Bu analizlerin doğru ve gerçekçi bir şekilde gerçekleştirilmesi yapılan çalışmanın da doğruluğunu ortaya koymaktadır. Yapılan analizler aşağıda açıklanmıştır.

3.7.1. SEM

Taramalı elektron mikroskobunun temel prensibi görüntülenmek istenen numunenin yüzeyini tarayabilmektir. Enerjisi yüksek olan bir elektron demetinin küçük alana sıkıştırılması esasına dayanarak çalışır. Numune üzerine gönderilen ışın demeti numune yüzeyinde malzeme ile çeşitli tepkimeler verir ve bunun geri dönüşünde toplayıcı sensörler ile yüzey morfolojisi ortaya çıkar. Birincil yansıma numunenin yüzeyi hakkında bilgi verir. Diğer yandan ikinci yansıma ya da geri saçılım denilen elektronların amacı ise numunenin daha içerisine girmektir. Sonuçta malzemenin kompozisyonu ile ilgili istenilen bilgiye ulaşılması sağlanmaktadır.

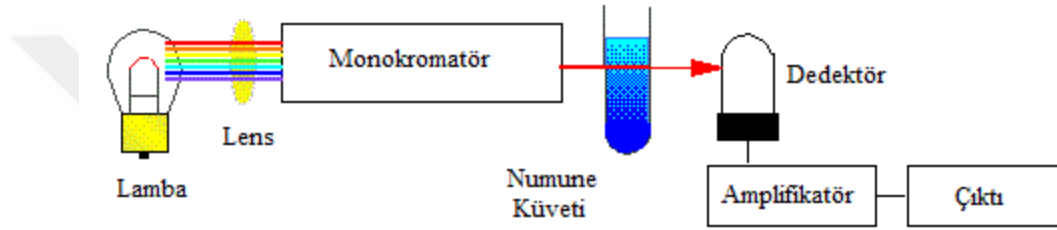


Şekil 3.6 SEM (Scanning Electron Microscope) şematik gösterimi

Yukarıda SEM cihazının şematik gösterimi verilmiştir. Önemli Parçaları üzerinde belirtilerek isimleri yazılmıştır.

3.7.2. UV-Visible

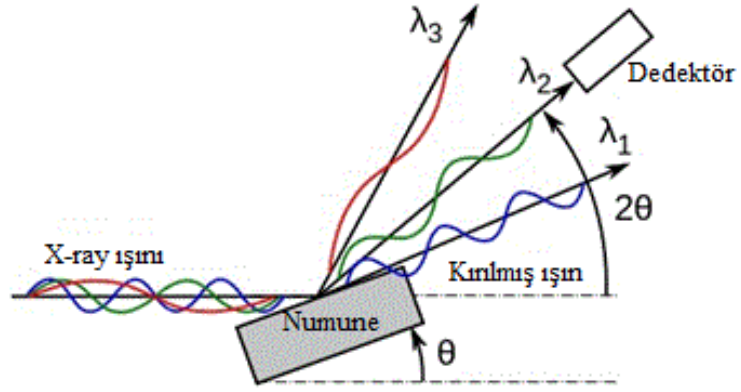
UV-Vis analizi numuneye belirlenen aralıktaki dalga boyunda ışınların gönderilmesi sonucu geçirgenlik ya da absorbans ölçmeye yarar. Numuneden geçen ışınları arkadaki ışın dedektörü ile belirler ve o numunenin ne kadar ışın absorpladığını ortaya çıkarır. Bu sonucu dalga boyuna göre absorbans grafiğine çevirerek yorumlamamız mümkündür. Ayrıca UV-Vis sonucunda elde edilen grafik ile numunenin bant genişliği de hesaplanmaktadır.



Şekil 3.7 UV-Vis şematik gösterimi

3.7.3. XRD

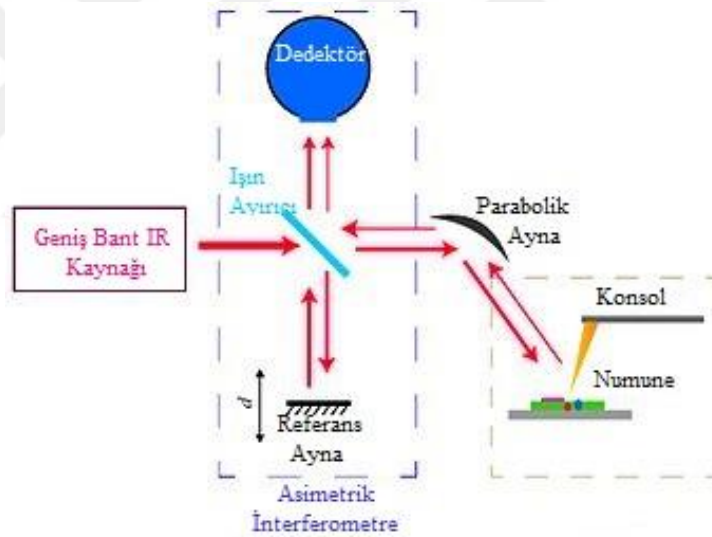
XRD analizinde numuneye X ışınları gönderilir. Gönderilen X ışınlarının yansımaları ve malzemeden kopan elektronlar dedektörler yardımı ile toplanır. Bu dedektör yansıyan X ışınlarının hangi açıda geri geldiğini hesaplar. Bu sonucu grafiğe döktüğümüzde numunenin pik verdiği açı değerlerine göre numune hakkında yorum yapabilmemizi sağlar. Numunenin hangi yapıda büyüdüğü bu piklerden anlaşılabilir. Ayrıca Grafikteki yüksek pikler Numunenin kristallliği hakkında da bilgi vermektedir.



Şekil 3.8 XRD şematik gösterimi

3.7.4. FTIR

Kızılötesi ışınlarla çalışan bir analizdir. Numune içindeki bağ yapılarının belirlenmesi ve bağlı grupların bulunmasında kullanılır.

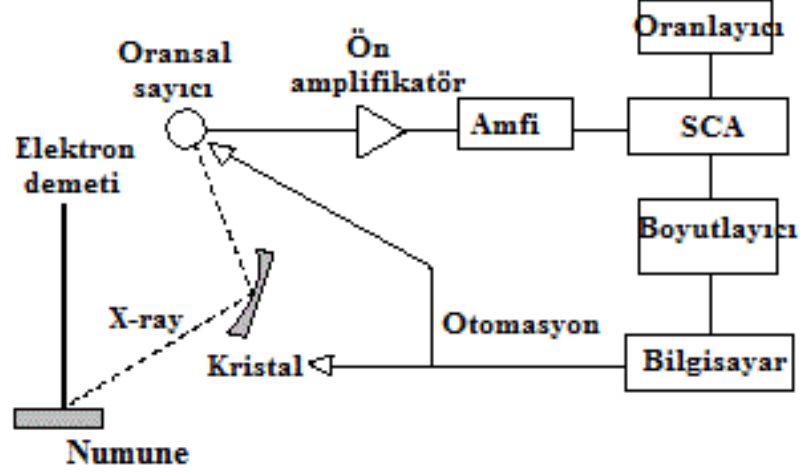


Şekil 3.9 FTIR şematik gösterimi

3.7.5. EDAX

EDAX genellikle SEM cihazı ile birlikte yer alır. Bir numuneden aynı anda hem SEM analizi hem de EDAX analizi almak mümkündür. EDAX analizinin asıl amacı Numunenin birleşimini atomik ve kütsel bazda alabilmektir. SEM cihazı ile birlikte olduğu için bu analiz de yüksek enerjili elektronlar ile çalışmaktadır. Yüksek enerjili elektronlar numune yüzeyinden elektron koparır. Elektronu kopan numune boşluklarını doldururken bir miktar enerjisi X ışını olarak açığa çıkarır. Dedektörler

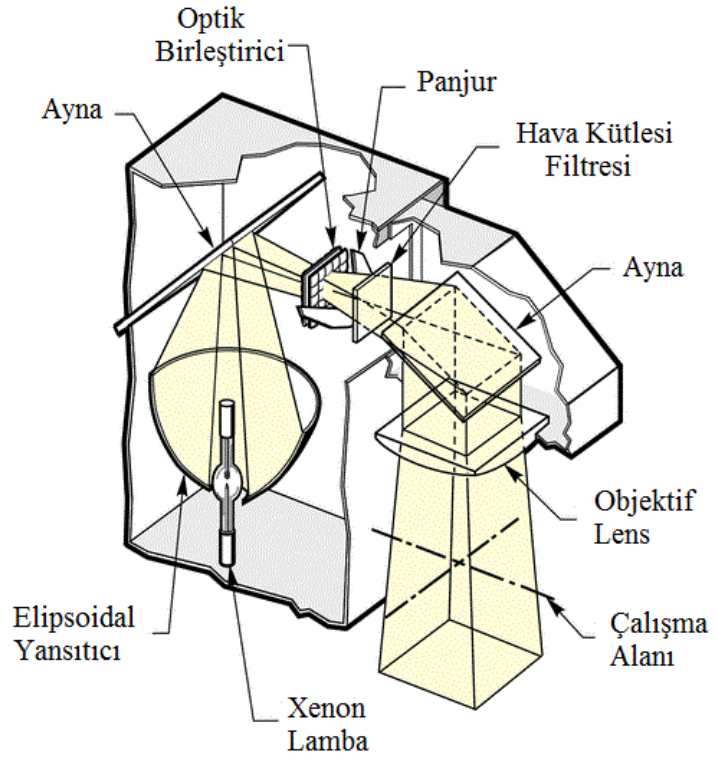
yardımıyla toplanan veriler sonucunda analiz, malzemenin birleşimi ve hatta orbitalleri ile ilgili de bilgi verir.



Şekil 3.10 EDAX şematik gösterimi

3.7.6. I-V karakterizasyonu

Akım-voltaj karakterizasyonu güneş hücresinin solar simülasyon ile test edilmesi ile elde edilir. $100\text{W}/\text{cm}^2$ ışık radyasyonu gönderilen numunenin kısa devre akımı, açık devre gerilimi, doluluk faktörü, maksimum güç noktası ve bunlara bağlı olarak verimini görebilmemizi sağlar. Aslında akım voltaj analizi sonunda bu çalışmada ulaşılmak istenen son veri olan verim elde edilir.

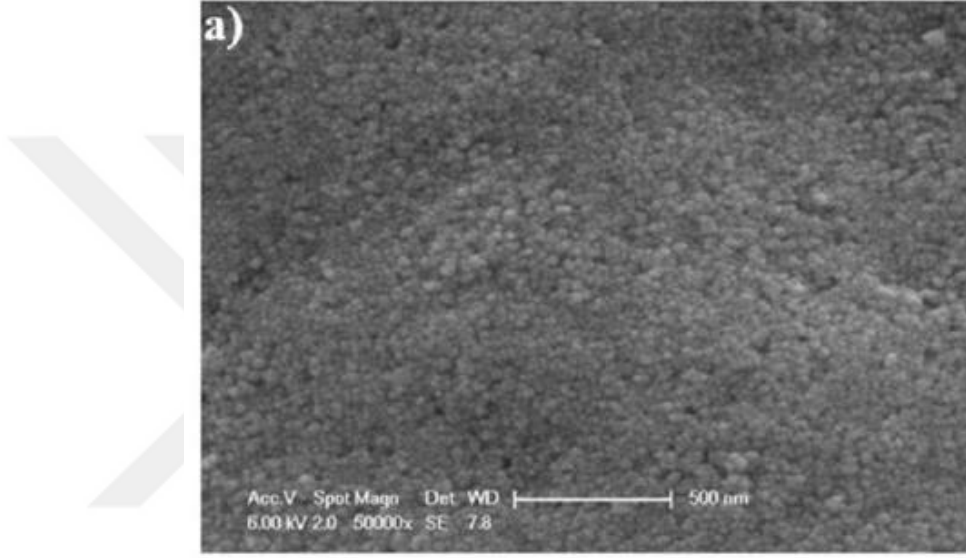


Şekil 3.11 Analizin şematik gösterimi



4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

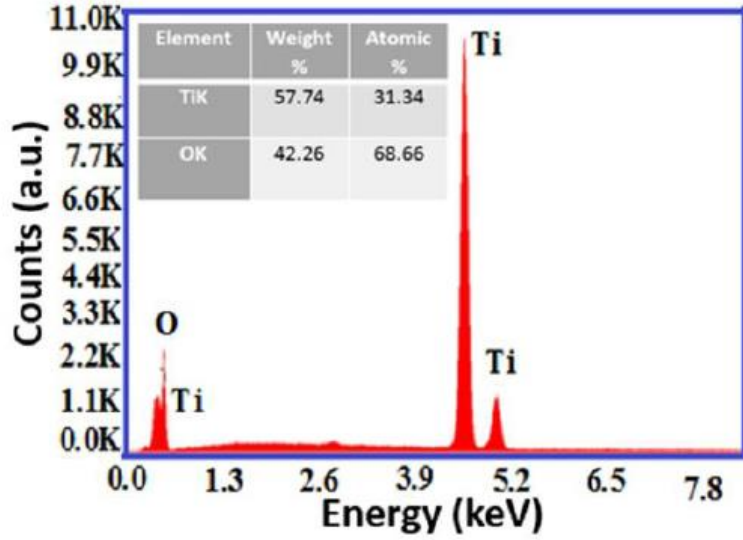
TiO₂ mezoporoz film deneysel kısımda anlatıldığı gibi hidrotermal yöntemle hazırlanmıştır. Fotoanot olarak boya duyarlı güneş hücrelerinde en yaygın yarıiletken olduğu için TiO₂ tercih edilmiştir. İlk olarak bu fotoanotun analiz sonuçlarını değerlendirmek gerekirse;



Şekil 4.1 Fotoanot SEM analiz sonucu (Kılıç B. ve diğ.)

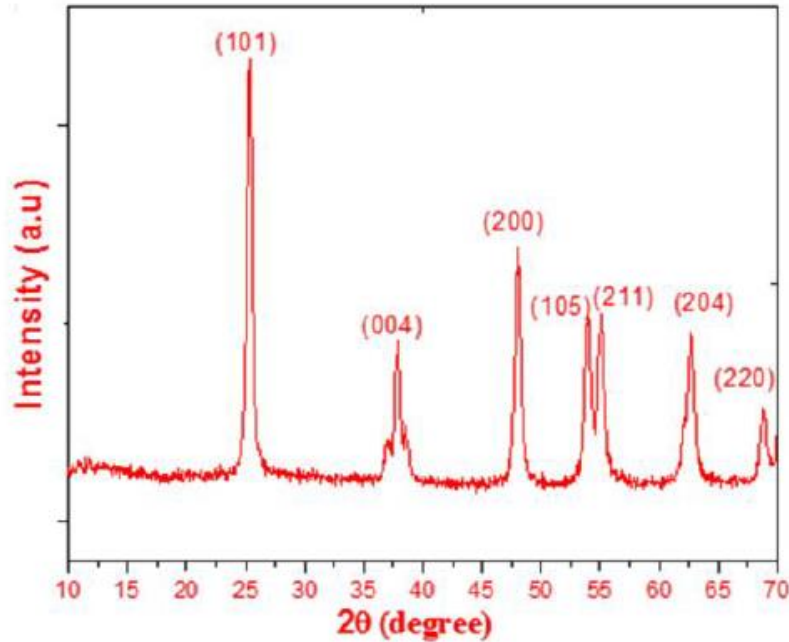
Şekil 4.1’de TiO₂ fotoanodun SEM (Scanning Electron Microscope) analizi görülmektedir. Parçacıklar homojen bir dağılım göstermiştir. Homojenlik yarıiletkende yüksek elektron transferi ve yüksek absorblama verimi elde etmemize olanak sağlamaktadır. Diğer yandan FTO (Florine Tin Oxide) taban malzeme üzerine sentezlenen TiO₂ mezoporoz yapısının 20-100 nm gözenek çapında büyüdüğü analiz sonucunda görülmektedir.

Bir diğer analiz olan EDAX ise; elementel sonucu görebilmemiz için kullanılmıştır. EDAX analiz sonucu Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 Fotoanot EDAX analiz sonucu (Kılıç B. ve diğ.)

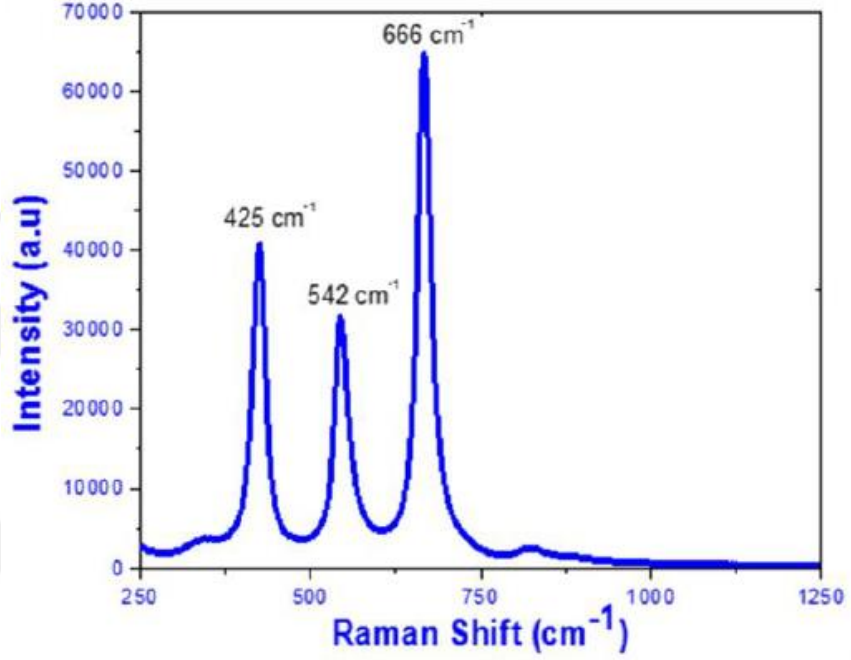
TiO₂ sentezinin ne kadar doğru sentezlendiğinin ölçülmesi açısından bu analiz oldukça önemlidir. Doğru oranda bir büyüme olması gerekmektedir. Analiz sonucuna göre yapılan hesaplama sonucunda atomik Ti/O oranının yaklaşık 1/2 olduğu açıkça görülmektedir. Bu da TiO₂'den beklenen sonuçtur. TiO₂ büyümesinin doğruluğu bu analiz sonucunda görülmüştür.



Şekil 4.3 Fotoanot XRD analiz sonucu (Kılıç B. ve diğ.)

XRD analiz sonucu da şekilde verilmiştir. Şekil 4.3 TiO₂ anataz yapısının büyüdüğünü göstermektedir. Güçlü pikler rahatça görülebilmektedir. 101 ve 200 pikleri anataz yapıda sentezlenen TiO₂'nin önemli bir göstergesidir.

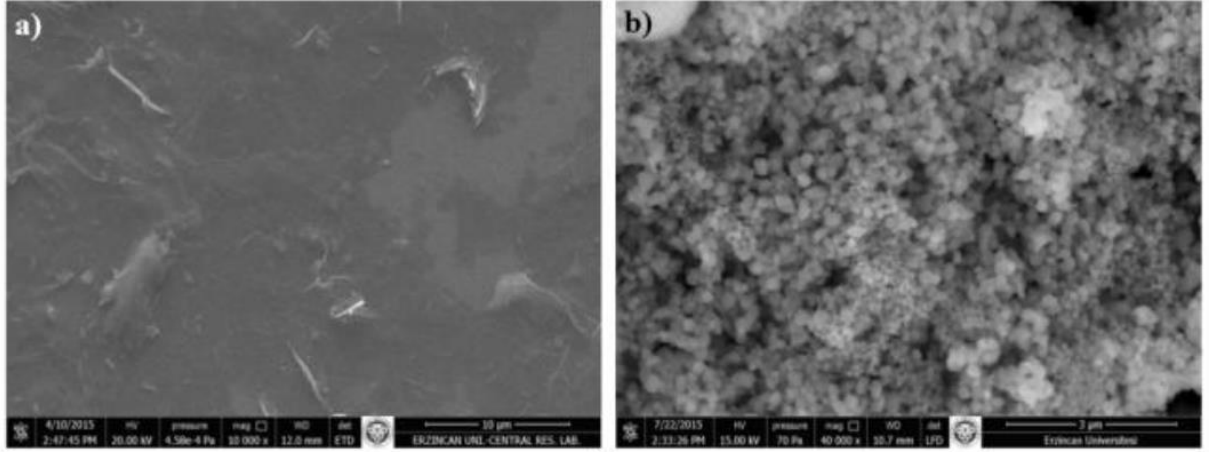
TiO₂'nin son analizi Raman spektrumu aşağıda verilmiştir. Raman spektrumu, 425, 542 ve 666 cm⁻¹'deki sınırların sırasıyla B1g (1), A1g + B1g (2) ve Eg (2) anataz modlarına karşılık geldiğini gösterir. Bu analiz Şekil 4.4 olarak verilmiştir.



Şekil 4.4 Fotoanot Raman spektrumu analiz sonucu (Kılıç B. ve diğ.)

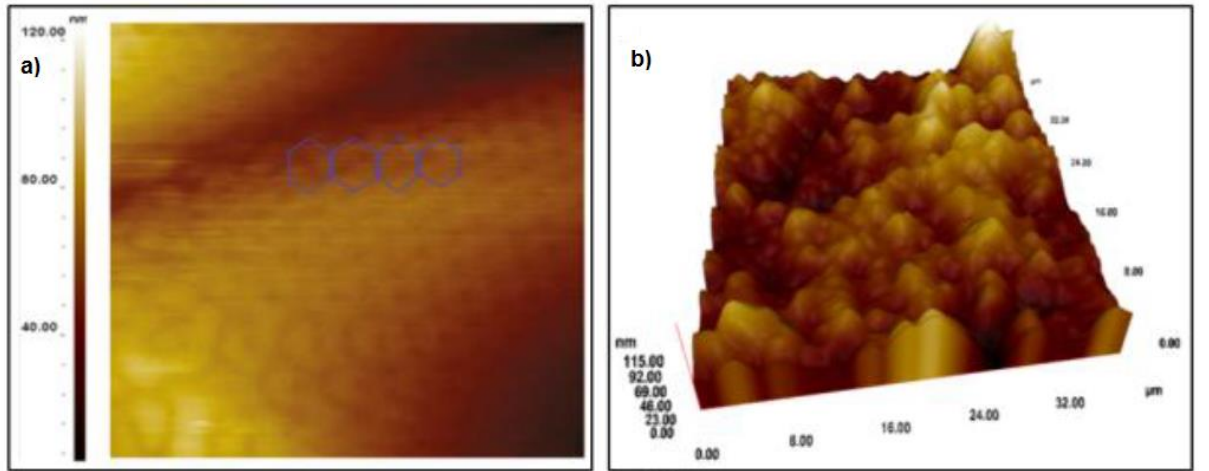
Fotoanot analizinden sonra çalışmanın esas konusu olan karşıt elektrot analizlerine bakmamız gerekirse;

FeS₂, yeni bir CE oluşturmak için bir grafen / FTO substrat üzerinde büyütülmüştür. Şekil 4.5'te Grafen/FeS₂'nin SEM analiz sonuçları verilmiştir. a) saf grafen tabakasının sem görüntüsüdür. b) ise grafen/FeS₂ tabakasının analiz sonucunu vermektedir. Her iki analiz için de homojen bir dağılım olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.5 a) Grafen, b) Pirit SEM analiz sonucu (Kılıç B. ve diğ.)

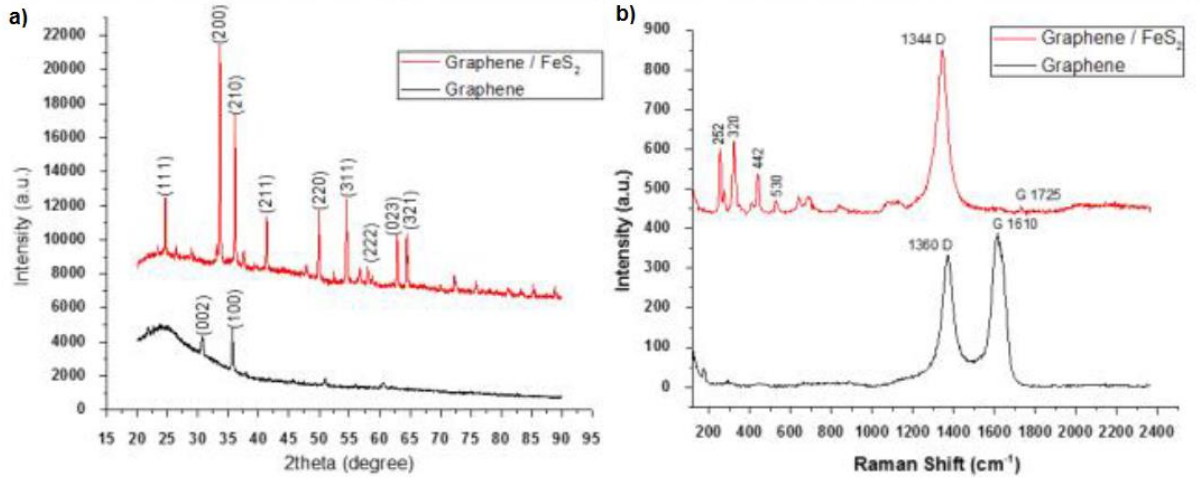
SEM ve AFM görüntüleri, substrat üzerinde saf grafen tabakası gösterir. Grafen / FeS₂ ince filminin SEM ve AFM görüntüleri, 30 dakika boyunca 400 ° C'de tavlama sonrasında kübik şekli ve yapıların iyi bir bütünlüğünü göstermektedir. SEM görüntülerinde görüldüğü gibi, grafen / FeS₂ ince film, 20-50 nm arasında değişen nano-parçacık büyüklüğünü ve substrat üzerinde homojen dağılımı göstermektedir.



Şekil 4.6 a) Grafen, b) Pirit AFM analiz sonucu (Kılıç B. ve diğ.)

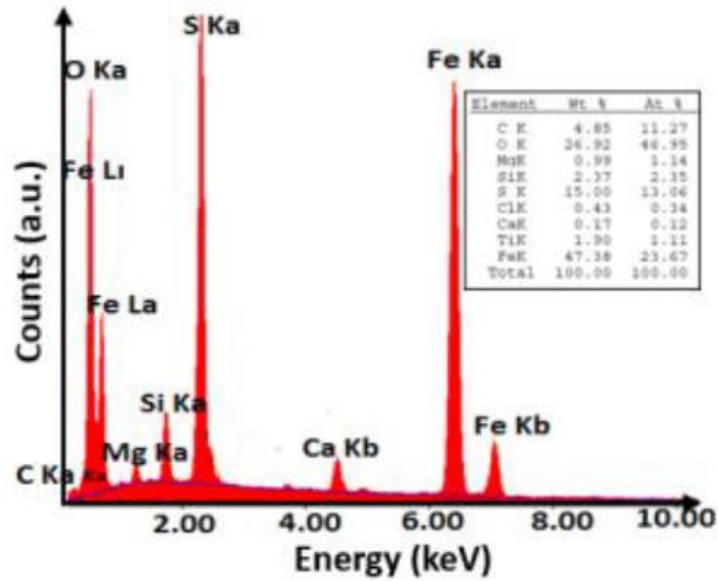
Şekil b, 250'den 320'ye ve 440 cm'den 1'e kadar olan dalga biçimlerindeki Raman tepe noktalarını göstermektedir, bu, örneğe bağlı olarak FeS₂'nin karakteristik aktif modlarına ve Ag'in faz germe titreşimine karşılık gelmektedir. Eg modunda, S atomları dikey olarak dimer eksenlerine değiştirilir. Yaklaşık 530 cm⁻¹ tepe noktası, birleştirilmiş titreşim ve gerdirme (Tg) modlarına veya bunların kombinasyonuna karşılık gelir. Ayrıca, 1344 cm⁻¹ ve 1735 cm⁻¹ civarındaki iki Raman aktif bandı, RGO'nun D ve G bantlarını doğrulamaktadır

RGO'nun XRD paterni 29° 'de kuvvetli bir (002) kırınım tepesi ve 35° 'de bir (100) kırınım doruğu sergiler. XRD kırınım dorukları (Şekil 4.7 (a)), FeS₂'nin grafen / pirit kübik fazı olarak indekslenir (JCPDS no 42-130) ve bariz kirlilikle ilgili tepeler gözlemlenmemiştir. XRD modelindeki keskin zirveler, büyütülmüş grafen / FeS₂ ince filmlerinin mükemmel kristalliğini gösterir.



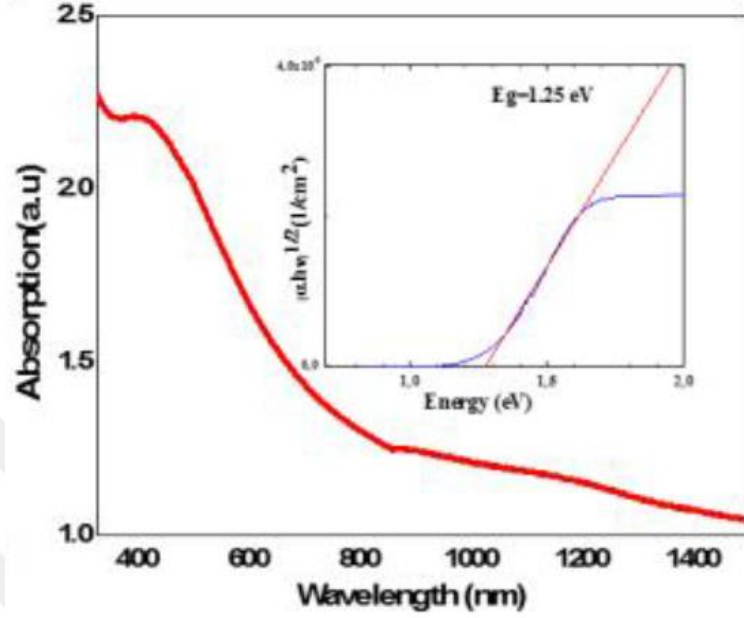
Şekil 4.7 Karşit elektrodun a) XRD, b) Raman spektrumu analiz sonucu (Kılıç B. ve diğ.)

Raman spektrumları, Şekil 4.7 (b) 'de görüldüğü gibi, RGO oluşumunu doğrulamaktadır. Sırasıyla 1340 ve 1610 cm⁻¹ civarında iki tepe, karakteristik D-bandı ve grafenin G-bandına atanır.



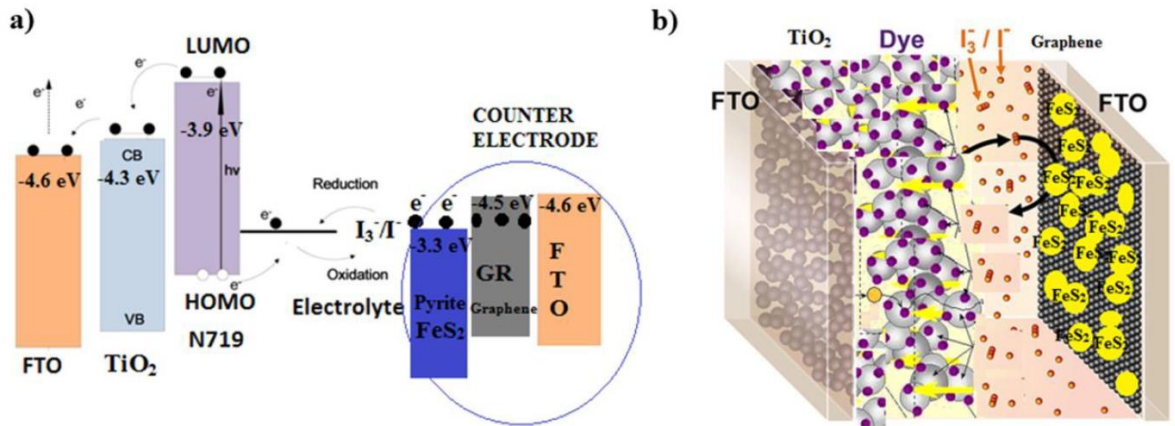
Şekil 4.8 Karşit elektrot EDAX analiz sonucu (Kılıç B. ve diğ.)

Filmin EDAX analizi, Demir, Kükürt ve Karbon atomlarının varlığını gösterir. EDAX analizi sonucunda bazı kirlilikler görünse de Grafen/FeS₂ büyümesinin gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 4.9 Karşıt elektrot UV-Vis analiz sonucu (Kılıç B. ve diğ.)

Grafen / FeS₂'nin optik özellikleri UV-Vis spektroskopisi ile incelendi ve sonuç Şekil 4.9'da gösterildi. Grafen / FeS₂ ince filmin optik bant boşluk değeri 1.25 eV olarak elde edildi. Uv-Vis spektrumları, yüksek yoğunlukta tanecik sınırlarına sahip olan demir pirit ince filmlerin, arayüzlerde güçlü foton saçılması ve böylece yüksek optik absorpsiyona yol açabileceğini göstermektedir.



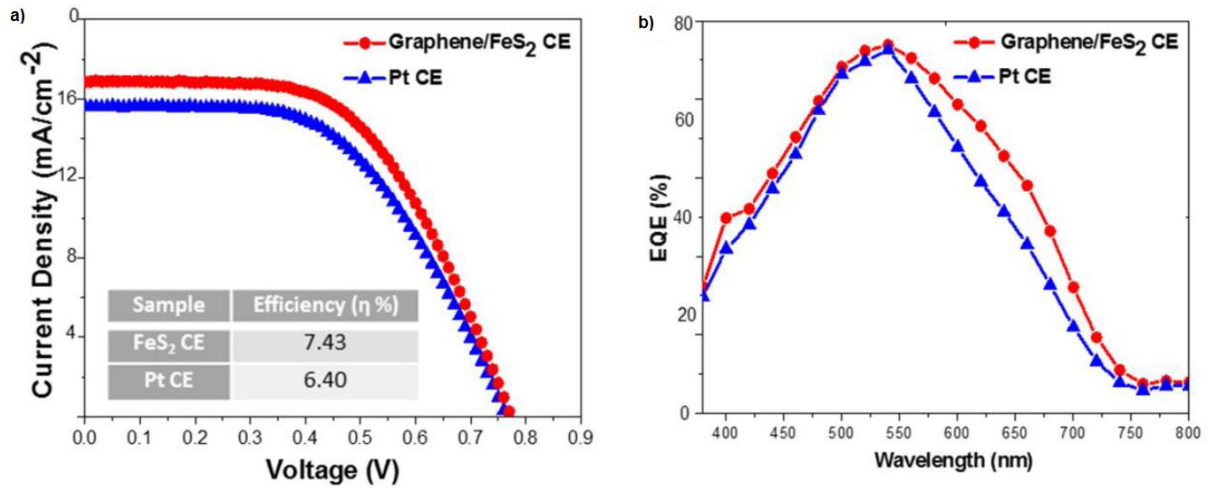
Şekil 4.10 Üretilen DSSC'nin a) şematik şeridi, b) yapı şeması (Kılıç B. ve diğ.)

Şekil 4.10 (a) ve (b), üretilen DSSC'nin şematik şeridini ve yapı şemasını göstermektedir ve bunlar optimum çalışma fonksiyonunu ve hızlı elektron enjeksiyon işlemini göstermektedir. AM 1.5G 1-Sun aydınlatması ($100 \text{ mW} / \text{cm}^2$) altında bir grafen / FeS_2 CE esaslı DSSC'nin akım yoğunluk-voltajı özelliği, % 7.43 güneş ışığını elektrik dönüşüm verimliliğine (η), Pt değerinden % 16.1 daha yüksek gösterir.

Çizelge 4-1 Üretilen DSSC'nin verim tablosu (Kılıç B. ve diğ.)

| Sample | FF (%) | Efficiency (η %) | Voc (V) | Jsc (mA/cm^2) |
|-------------------|--------|------------------------|---------|---------------------------------|
| FeS_2 CE | 56 | 7.43 | 0.78 | 17.01 |
| Pt CE | 54 | 6.40 | 0.76 | 15.60 |

CE esaslı DSSC ($\eta_{\text{PtCE}} = \% 6.45$). Pt ve Graphene / FeS_2 CE'leri olan cihazların performansı çizelge 4-1'de özetlenmiştir. Foto dönüşüm verimliliğinin (PCE) geliştirilmesi, esas olarak J_{sc} 'nin artmasından kaynaklanmaktadır. J_{sc} 'nin artışı, I_3 ve I arasındaki hızlı karşılıklı dönüşüm ve CE tarafındaki FeS_2 yapıları tarafından daha fazla fotonun absorpsiyonuna bağlanabilir.



Şekil 4.11 Elde edilen DSSC'nin a) I-V grafiği, b) Dönüşüm verimi grafiği (Kılıç B. ve diğ.)

Grafen / FeS_2 CE'nin, kaba morfolojileri nedeniyle büyük etkili yüzey alanı sağladığını ve dolayısıyla düşük yük transfer direncine yol açtığını gösterdik. Sayısal Pt yerine grafen / FeS_2 , karşı elektrot olarak kullanıldığında EQE, DSSC'lerde yukarı doğru kaydırılır. EQE spektrumları, Şekil 4.11 (b) 'de 530 nm dalga boyundaki N719 boyasının tipik özelliklerini göstermektedir. EQE eğrisinin artan değişimi, cihazlarda

ekstra elektronların üretildiğinin bir göstergesidir. Vardiya, Şekil 4.11 (a) 'da görülen J_{sc} 'nin değerindeki artışla tutarlıdır. Benzer boya yükleme koşulları için, bu artmış foto-akım, karşı elektrodun ışık yansımından kaynaklanabilir. Grafen / demir pirit (FeS_2) ince filmlerin iyi bir katalitik aktiviteye sahip olduğu ve DSSC uygulamaları için ideal bir karşı elektrot olduğu açıkça gösterilmiştir.



5. SONUÇ

Bu çalışmada boya duyarlı güneş hücreleri için Pt karşıt elektroda alternatif olabilecek bir yarıiletken sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu alternatif karşıt elektrodun kabul edilebilir sonuçlar çıkarması durumunda boya duyarlı güneş hücrelerinde ciddi anlamda bir maliyet düşüşü gerçekleşecektir. Bu da boya duyarlı hücreleri bir adım daha ileri götürebilecektir.

Yapılan çalışma sonucunda iki boya duyarlı hücre elde edildi. Bu iki hücrenin sadece bir parçası farklı olarak kullanıldı. O da karşılaştırılacak olan karşıt elektrotlardır. Bir hücre Pt kaplı FTO karşıt elektrot ile diğer hücre ise Grafen/FeS₂ kaplı FTO karşıt elektrot ile üretildi. Fotoanot olarak TiO₂ yarıiletkeni kullanıldı. Boyar madde N719 ve redox çifti iyodür/tri iyodür olarak seçildi. Analiz sonuçlarına baktığımızda, Grafen/FeS₂ karşıt elektrodunun sorunsuz şekilde elde edildiği görüldü. Pt karşıt elektrot, zaten kullanımda olan bir malzeme olduğu için karşılaştırma yapılmaya uygun bir malzeme olarak seçildi. Son olarak hücrelerin etkinlikleri de karşılaştırıldı.

Sonuç olarak, DSSC'de grafen/demir sülfür (FeS₂) ince filmleri ile yeni bir karşıt elektrot elde ettik. Grafen/pirit ince filmlerin, geleneksel Pt karşıt elektroduna kıyasla daha yüksek yüzey alanı ve iyi katalitik aktivite sergilediği gösterildi. Pt bazlı DSSC'nin % 6.4 verimine kıyasla % 7.43 grafen / FeS₂ verimi elde edildi. Bu durumda Pt karşıt elektroda göre % 16.1 verim artışı sağlanmış oldu. Araştırmadan elde edilen sonuçlara göre, bu araştırma sadece DSSC'lerin performansını arttırmak için umut verici bir yaklaşım sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda yeryüzünde bol bulunan ve katalitik olarak daha aktif grafen/FeS₂ ince filmleri kullanarak maliyeti düşürmektedir. Grafen/FeS₂ karşıt elektrodunun DSSC uygulamaları için alternatif olmanın dışında, ideal bir karşıt elektrot olduğu sonucuna varılmıştır.



KAYNAKLAR

- Arseven M.**, 2010: Nanokarbon ve Formları, *Beytepe İleri Malzemeler Araştırma Grubu*, **14**, 13-17
- Bedeloğlu A., Demir A., Bozkurt Y.**, 2010, Fotovoltaik Teknolojisi: Türkiye ve Dünyadaki Durumu, Genel Uygulama Alanları ve Fotovoltaik Tekstiller, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, **4**, 43
- Bedeloğlu A., Taş M.**, 2016, Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri, *AKÜ FEMÜBİD*, **16**, 544-554
- Boz O.H.**, 2011, Günümüzün Alternatif Enerji Kaynağı: Fotovoltaik Güneş Pilleri, *Balıkesir Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi*, **1**, 1-98
- Çetinkaya H. B.**, 2001, Güneş Enerjisinden Elektrik Enerjisi Elde Edilmesi, *Kocaeli Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi*, **1**, 2-10
- Engin R.**, 1995, Güneş Pilleri, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Fakültesi Fizik Bölümü Yayınları* **3**, 151
- EunJoo Yoo**, 2008, Publication Date, *Nano Letters*, **8**, 2277-2282
- Watcharotone S.**, 2007, Graphene-Silica Composite Thin Films as Transparent Conductors, *Nano Letters*, **7**, 1888–1892
- Gratzel M.**, 2003, Dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **4**, 145–153
- Goetzberger ve ark.** 2002, Solar cells: past, present, future, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **74** 1–11
- Gonçaves L. M. Ve ark.**, 2008, Dye-sensitized solar cells: A safe bet for the future, *Energy & Environmental Science*, **1**, 655-667
- Hagfeldt A. ve ark.**, 2010, Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemical Reviews*, **110**, 6595–6663

- Işlar Ö.**, 2014, Bazı Perilen Temelli Bileşiklerin Sentezi Ve Özelliklerinin İncelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi*, **1**, 1-32
- İnan D. ve Ültanır, M.Ö.**, 1996, Güneş Enerjisi, *TEMEV; UGET-TB ve DÜÇAM Ortak Yayını*, **1**, 13-26
- Kamaç Y.**, 2013, CuGaTe₂ İnce Filmlerinin Yapısal Elektriksel Ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, *Pamukkale Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi*, **1**, 1-24
- Karamanav M.**, 2007, Güneş Enerjisi ve Güneş Pilleri, *Sakarya Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi*, **1**, 1-36
- Kazmerski L. L.**, 2006, Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.*, **125**, 13-16
- Kılıç B.**, 2010, Çinko Oksit Nanoyapılar Üzerinde Boya İle Duyarlı Hale Getirilmiş Güneş Pillerinin Üretilmesi, *Atatürk Üniversitesi Doktora Tezi*, **1**, 1-111
- Kılıç B., Türkdöğän S., Astam A., Baran S. S., Aşgın M., Cebeci H., Urk D.**, 2017, Graphene-Based Copper Oxide Thin Film Nanostructures as High-Efficiency Photocathode for p-Type Dyesensitized Solar Cells, *Journal of Photonics for Energy*, **7**, 1-11 (045502)
- Kılıç B., Türkdöğän S., Ozer O. C., Aşgın M.**, 2016, Produce of Graphene / Iron Pyrite (FeS₂) Thin Films Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cell, *Materials Letters*, **185**, 584-587
- Kılıç B., Türkdöğän S., Astam A., Ozer O. C., Aşgın M.**, 2016, Preparation of Carbon Nanotube/TiO₂ Mesoporous Hybrid Photoanode with Iron Pyrite (FeS₂) Thin Films Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cell, *Scientific Reports*, **6**, 1-9 (27052)
- Kittel C.**, 1996, Katihal Fizigine Giriş, *Güven Kitap Yayın*, , **434**, 36-92
- Köse S.**, 1986, Yarıiletken Güneş Pilleri ve Verimlilikleri, *Anadolu Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi*, **1**, 1-78

- Kuban B.**, 2003, Güneşten Elektrik; Teknolojik Öğrenme ve Tarihsel Deneyim Işığında Sektör Oluşumu Önündeki Engeller, *Tesisat Mühendisliği Dergisi*, **76**, 1-17
- Küpeli A.Ö.**, 2005, Güneş Pilleri ve Verimleri, *Osmangazi Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi*, **1**, 1-38
- Oktik S.**, 2001, Güneş Elektrik Dönüşümleri Fotovoltaik Güneş Gözeleri ve Güç Sistemleri, *Ankara Temiz Enerji Vakfı Yayınları*, **40**, 13-17
- Oral M.**, 1979, Güneş Pilleri, *İzmir İlker Matbaası*, **59**, 8-12
- Saner B., Dinc F., Yürüm Y.**, 2011, Utilization of multiple graphene nanosheets in fuel cells: 2. The effect of oxidation process on the characteristics of graphene nanosheets, *Fuel*, **90**, 2609-2616
- Saner B., Okyay F., Yürüm Y.**, 2010, Utilization of multiple graphene layers in fuel cells. 1. An improved technique for the exfoliation of graphene-based nanosheets from graphite, *Fuel*, **89**, 1903–1910
- Serway, R. A.**, 1996, Fen ve Mühendislik İçin Fizik, *Palme Yayıncılık*, **3**, 344
- Shah A. V., Schade H.**, 2004, Thin-film Silicon Solar Cell Technology, *Progress In Photovoltaics: Research And Applications*, **12**, 113–142
- Shah A., Torres P.**, 1999, Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells, *Science*, **285**, 692-698
- Şimsek E. B., Kılıç B., Aşgın M., Akan A.**, 2017, Graphene Oxide Based Heterojunction TiO₂-ZnO Catalysts With Outstanding Photocatalytic Performance for Bisphenol-A, İbuprofen And Flurbiprofen, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **17**, 36-70
- Soysal, F.**, 2009, Kimyasal Buhar Çökeltimi Ve Buhar Fazı Sentezi Yöntemleri İle Karbon Nanotüp Üretimini İncelenmesi, *Ankara Üniversitesi Yüksek Lisans*, **1**, 1-43
- Url-1** <<http://www.gunessistemleri.com/tarihsel.php>>, alındığı tarih: 10.03.2018

Url-2 <<http://www.eie.gov.tr/turkce/YEK/gunes/pvilke.html>>, alındığı tarih:
24.04.2018

Url-3 <<http://www.akademimuhendislik.net/pv-etki-panel-calismaprensibi.html>>,
alındığı tarih: 24.04.2018

Url-4 <http://tr.wikipedia.org/wiki/Organik_g%C3%BCne%C5%9F_pili>, alındığı
tarih: 20.03.2018

Url-5 <<http://ugrasi.blogcu.com/gunes-pili-yapimi/7067650>>, alındığı tarih:
18.04.2018

Url-6 <<http://www.elektrikport.com/universite/grafenin-elektronikte-kullanilmasi/8688#ad-image-0>>, alındığı tarih: 17.03.2018

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Mansur AŞGIN

Doğum Yeri ve Tarihi: Yozgat / 12.05.1992

Adres: Girne mah. 2233 sk. Ata Sitesi B Blok 8/9 Efeler/
AYDIN

E-Posta: mansurasgin@gmail.com

**Lisans:
Mühendisliği** Yalova Üniversitesi / Enerji Sistemleri

Yüksek Lisans: Yalova Üniversitesi / Enerji sistemleri
Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans Programı

Mesleki Deneyim ve Ödüller: 04.2018 – 07.2018 Solarsan A.Ş.
Üretim Mühendisi

Yayın ve Patent Listesi:

- Kılıç B., Türkdöğän S., Astam A., Ozer O. C., Aşgın M., Cebeci H., Urk D., Mucur S. P.**, 2016, Preparation of Carbon Nanotube/TiO₂ Mesoporous Hybrid Photoanode with Iron Pyrite (FeS₂) Thin Films Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cell, *Scientific Reports*, **6**, 1-9 (27052)
- Kılıç B., Türkdöğän S., Ozer O. C., Aşgın M., Bayraklı Ö., Sürücü G., Astam A., İkinci D.**, 2016, Produce of Graphene / Iron Pyrite (FeS₂) Thin Films Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cell, *Materials Letters*, **185**, 584-587

- Kılıç B., Türkdöğan S., Astam A., Baran S. S., Aşđın M., Cebeci H., Urk D.,** 2017, Graphene-Based Copper Oxide Thin Film Nanostructures as High-Efficiency Photocathode for p-Type Dyesensitized Solar Cells, *Journal of Photonics for Energy*, **7**, 1-11 (045502)
- Şimsek E. B., Kılıç B., Aşđın M., Akan A.,** 2017, Graphene Oxide Based Heterojunction TiO₂-ZnO Catalysts With Outstanding Photocatalytic Performance for Bisphenol-A, İbuprofen And Flurbiprofen, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **17**, 36-70
- Aşđın M.,** 2015, Optoelectronic Properties of Graphene/TiO₂ Nanostructures and Constructed Dye Sensitized Solar Cell, *11th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, Poster
- Aşđın M., Özer O. C., Haseki G.,** 2016, Using Of Iron Pyrite Thin Film As Counter Electrode İn Dye-Sensitized Solar Cells To Reduce Cost And Increase Efficiency, *International Physics Conference at The Anatolian Peak*, Poster
- Aşđın M., Özer O. C., Canbek E.,** 2016, Growth of Graphene Based ZnO Nanowire Structures by Hydrothermal Method and Production of Dye Sensitized Solar Cells, *International Physics Conference at The Anatolian Peak*, Poster
- Aşđın M., Özer O. C., Orhan D.,** 2016, Design Of TiO₂ / ZnO Nano-Hybrid Buildings, Structural Or Optical Characterization İn The Production Of New Generation Photovoltaic Cell (DSSC), *International Physics Conference at The Anatolian Peak*, Poster
- Aşđın M.,** 2017, Yeni Nesil Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde WS₂ Karşıt Elektrotunun Kullanılması, Yapısal ve Optiksel Karakterizasyonlarının İncelenmesi, *8. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi*, Poster
- Aşđın M.,** 2017, Karbon Nanotüp/ZnO Nanotellerinin Sentezlenmesi ile Yüksek Verimli Boya Duyarlı Güneş Hücresi Üretimi, *8. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi*, Poster

Aşgın M., 2017, ZnO/CuO Foto Anodunun Sentezlenmesi ile Yeni Nesil Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Yapısal ve Optiksel Özelliklerin İncelenmesi, *8. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi*, Poster

Aşgın M., 2017, Copper Oxide Thin Film and Mesoporous ZnO as a Barrier in Dye-Sensitized Solar Cells, *International Porous & Powder Materials*, Sözlü Sunum

Aşgın M., 2017, Synthesis of CuO on ZnO Semiconductor and Investigation of Structural and Optical Properties in Dye Sensitized Solar Cell, *13th Nanoscience & Nanotechnology Conference*, Poster

Aşgın M., 2017, Synthesizing ZnO Nanoparticle Semiconductor by Electro Plating for Using as Photoanode in Dye Sensitized Solar Cells and Comparing with TiO₂ Semiconductor, *13th Nanoscience & Nanotechnology Conference*, Poster

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Kılıç B., Türkdoğan S., Ozer O. C., Aşgın M., Bayraklı Ö., Sürücü G., Astam A., Ekinci D., 2016, Produce of Graphene / Iron Pyrite (FeS₂) Thin Films Counter Electrode for Dye-sensitized Solar Cell, *Materials Letters*, **185**, 584-587

Aşgın M., Özer O. C., Haseki G., Kılıç B., 2016, Using Of Iron Pyrite Thin Film As Counter Electrode In Dye-Sensitized Solar Cells To Reduce Cost And Increase Efficiency, *International Physics Conference at The Anatolian Peak*, Poster