

TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR İNDİYUM SÜLFÜR İNCE FİLMLERİNİN SPREY PİROLİZ
YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ VE FOTOELEKTROKİMYASAL GÜNEŞ PİLİ
UYGULAMALARINDA KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emre YARALI

Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR

HAZİRAN 2017

Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

.....
Prof. Dr. Osman EROĞUL
Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans derecesinin tüm gereksinimlerini sağladığını onaylarım.

.....
Prof. Dr. Hamza KURT
Anabilimdalı Başkan Vekili

TOBB ETÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 141611019 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Emre YARALI**'nin ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**BAKIR İNDİUM SÜLFÜR İNCE FİMLERİNİN SPREY PİROLİZ YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ VE FOTOELEKTROKİMYASAL GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARINDA KULLANIMI**" başlıklı tezi **21.06.2017** tarihinde aşağıda imzaları olan jüri tarafından kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR**
TOBB Ekonomive Teknoloji Üniversitesi

Eş Danışman : **Prof. Dr. Mehmet PARLAK**
Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Turgut BAŞTUĞ (Başkan)**
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Doç. Dr. Seha TİRKEŞ
Atılım Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Zeynep TUTUMLU
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, alıntı yapılan kaynaklara eksiksiz atıf yapıldığını, referansların tam olarak belirtildiğini ve ayrıca bu tezin TOBB ETÜ Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

Emre YARALI

ÖZET

Yüksek Lisans

Emre YARALI

BAKIR İNDİUM SÜLFÜR İNCE FİLMLERİNİN SPREY PİROLİZ YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ VE FOTOELEKTROKİMYASAL GÜNEŞ PİLİ UYGULAMALARINDA KULLANIMI

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR

Tarih: HAZİRAN 2017

Fotoelektrokimyasal güneş pilleri güneş enerjisini kimyasal enerjiye çeviren ve depolayan sistemlerdir. Aydınlik koşullarda fotonlar yarıiletken malzeme tarafından soğurulup elektron-boşluk çifti oluşturmakta ve bu çift farklı elektrot yüzeylerinde suyun indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerine katılıp hidrojen ve oksijen gazlarının eldesini sağlamaktadır. Tez kapsamı boyunca sprej piroliz yöntemi ile üretilen bakır indiyum sülfür fotoelektrotlar üzerinde literatürde eksik görülen farklı çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde bakır indiyum sülfür ince filmlerin stokiyometrilere ön çözelti derişimleri değiştirilerek kontrol edilmiş ve elde edilen elektrotların fotoelektrokimyasal güneş pili performansları incelenmiştir. Film içerisinde artan Cu/In oranı ile fotohassasiyet, foto akım yoğunlukları ve foto çevrim veriminin arttığı görülmüştür. S/Cu oranı göz önüne alındığında ise bu oranın en yüksek olduğu STO 1 (1,58) örneği akım-voltaj (J-V) ölçümleri sonunda bozunmadan kalırken diğer örneklerde ölçüm sonunda dökülmeler saptanmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde sprej piroliz yöntemi ile üretilen bakır indiyum sülfür ince filmlerin kaplama sırasındaki paso sayıları değiştirilmiş ve farklı kalınlıklarda

filmler elde edilmiştir. Sırasıyla 12, 24 ve 48 paso ile kaplanan filmlerde paso sayısının artması ile film içerisindeki Cu/In ve S/Cu oranlarının arttığı gözlemlenmiştir. Kalınlığın artması ile karanlık ve aydınlık yoğunluklarında artış görülmüştür. Fotohassasiyet ve çevrim verimleri bakımından en kalın örnek olan 48 pasoluk elektrotun en iyi performansa sahip olduğu saptanmıştır.

Tez kapsamında ayrıca bakır indiyum sülfür ince filmler galyum ile katılanmıştır. Sprey piroliz ön çözeltisine farklı derişimlerde eklenen galyum ile Cu/(Ga+In) oranı azalmış ve üretilen filmlerin daha iyi kristallendiği görülmüştür. Ayrıca galyum katkılı filmlerin yasak bölge bant aralıkları eklenen galyum miktarı ile orantılı şekilde artmıştır. Film içerisindeki artan galyum miktarı ile foto çevrim veriminin ve fotohassasiyetinde arttığı gözlemlenmiştir. Çinko katkılı bakır indiyum fotoelektrotların fotoelektrokimyasal performanslarının eklenen çinko miktarına oldukça hassas olduğu saptanmıştır. 9,4 mM bakır derişiminin % 1'i kadar eklenen çinko derişimiyle elde edilen fotoelektrotta aydınlık ve karanlık akım yoğunluğu % 5 ve %10'luk çinko eklenen örneklere göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür. Ayrıca genel olarak artan çinko miktarlarıyla morfolojinin değiştii ve yasak bölge bant aralığının artma eğiliminde olduğu belirtilmiştir.

Bakır indiyum sülfürün fotoelektrokimyasal performansını arttırmak adına sprej piroliz yöntemi ile üzerlerine In_2S_3 yarıiletkeni kaplanmıştır. Bu kaplamanın ardından akım yoğunluklarının ve fotohassasiyet değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Ardışık olarak alınan ölçümler sonrasında ise In_2S_3 kaplamanın $CuInS_2$ elektrotların dayanımını arttırdığı görülmüştür.

Tez çalışmasının son bölümünde sprej piroliz yöntemi ile kaplanan bakır indiyum sülfür ince filmler azot ortamında tavlama işlemine tabi tutulmuş ve bu işlemin kristallenme, fotohassasiyet gibi önemli parametreleri iyileştirdiği görülmüştür. Tavlanan filmlerde fotoçevrim verim değerlerinin % 0,5'e kadar arttığı, ikinci bir In_2S_3 ince film ile kaplandığında ise bu değerin % 0,8'e kadar arttığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bakır indiyum sülfür, Sprej piroliz, Fotoelektrokimyasal güneş pilleri

ABSTRACT

Master of Science

COPPER INDIUM SULFIDE THIN FILM PRODUCTION WITH SPRAY PYROLYSIS AND ITS USAGE IN PHOTOELECTROCHEMICAL CELLS

Emre YARALI

TOBB University of Economics and Technology
Institute of Natural and Applied Sciences
Micro and Nanotechnology Science Programme

Supervisor: Assoc. Prof. Nurdan DEMİRÇİ SANKIR

Date: JUNE 2017

Photoelectrochemical cells are the systems that convert sunlight energy into chemical energy. In principle, these systems are obtained by immersing photoelectrodes, which has a high catalytic activity, and a counter electrode in a proper electrolyte. Under illumination, photons with enough energies are absorbed by semiconductor photoelectrodes and create electron-hole pairs. These pairs participate in the oxidation and reduction reactions of water and create hydrogen and oxygen gases.

The main aim of this thesis is to investigate the photoelectrochemical performance of spray pyrolyzed CuInS_2 photoelectrodes.

In the first part of the study, CuInS_2 stoichiometry has been changed by controlling the elemental molarities in the spray precursor. Furthermore the performance of CuInS_2 electrodes with increasing Cu/In ratio (from 1.33 to 2.37), photosensitivity, photo current densities and photoconversion efficiencies have been increased.

Also it has been detected that S/Cu ratio in CuInS_2 films has been responsible for the durability of the electrode during measurements. In other words, STO 1 sample, which has the highest S/Cu ratio (1.58) stayed stable at the end of the J-V measurements. However, other CuInS_2 photoelectrodes with different stoichiometries have been peeled off during the measurements.

At the second part of the study, thickness of the CuInS₂ electrodes have been tailored by changing the number of passes (12, 24, 48) in spray pyrolysis process. With increasing thickness, Cu/In and S/Cu ratios have been increased. Also from thin to thick films, current densities under dark and illuminated conditions increased. At the end of the measurement, 48-pass sample had the highest efficiency between all samples.

Also in the thesis, CuInS₂ thin films have been doped by gallium and zinc in an orderly manner and the effect of these elements on photoelectrochemical performance has been examined. With increasing gallium molarities in precursor solution, Cu/(Ga+In) ratio decreased and crystallinity increased. The band gaps of films increased with gallium content. With all these positive results, photoconversion efficiencies and photo current densities increased.

In part five, CuInS₂ films have been doped with zinc via spray pyrolysis. It has been seen that photoelectrochemical properties of Zn-doped CuInS₂ electrodes were very sensitive to Zn amount in the films. Zinc content with 0,094 mM molarity had the highest current densities under illuminated and dark conditions. However, these current densities decreased when zinc content were increased to 0,47 and 0,94 molarities. With zinc concentration, morphology and band gap changed.

To increase the performance of CuInS₂ photoelectrodes, In₂S₃ semiconductor materials were coated over CuInS₂ thin films via spray pyrolysis. After this coating, photosensitivity and photocurrent densities increased and also CuInS₂ photoelectrodes stayed stable during the current density-voltage (J-V) measurements.

In the last part CuInS₂ thin films were annealed in N₂ atmosphere. It has been seen that crystallinity and photosensitivity have been improved with annealing. CuInS₂ films that annealed had 0.5 % photoconversion efficiency, which was also ten times higher efficiency than as-deposited samples.. After coated with In₂S₃, this value increased up to 0.8%. The conversion efficiency of CuInS₂(annealed)/In₂S₃ photoelectrode has reached to 1.25 % .

Keywords: Copper indium sulfide, Spray pyrolysis, Photoelectrochemical cells

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bilgisini, tecrübesini ve güler yüzünü eksik etmeyen, katkılarıyla beni en doğruya yönlendiren hocam Doç. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR'a, kritik zamanlarda kıymetli yönlendirmeleri ve desteği ile Doç. Dr. Mehmet SANKIR'a ve laboratuvar olanaklarından ve bilgisinden faydalandığım Prof. Dr. Mehmet PARLAK'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca beni her daim destekleyen, başta Erkan AYDIN olmak üzere tüm laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

“Bakır-İndiyum-Sülfür Kalkoprit Yarıiletken İnce Filmlerin Fotoelektrokimyasal Güneş Pili Uygulamaları (Proje Kodu: 114F360)” isimli projeye verdikleri destek ve burs olanakları için TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Sağladığı burs olanakları için TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ BİLDİRİMİ	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
KISALTMALAR	xvi
SEMBOL LİSTESİ	xvii
RESİM LİSTESİ	xviii
1.GİRİŞ	1
1.1 Küresel Enerji Tüketimi ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları	1
1.2 Güneş Enerji Temelli Yakıt Üretimi: Yapay Fotosentez	5
1.3 Güneş Enerjisi ile Hidrojen Elde Edilmesi ve Kullanılan Sistemler	6
1.3.1 Fotoelektrokimyasal güneş pilleri	9
1.4 Kalkopirit Yarıiletken Malzemelerin Özellikleri	17
1.5 Kalkopirit Malzemelerin Fotoelektrokimyasal Güneş Pillerinde Kullanımı	19
2. FARKLI STOKİYOMETRİLERDE ÜRETİLEN BAKIR İNDİYUM SÜLFÜR İNCE FİMLERİNİN FOTOELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARI	25
2.1 Giriş	25
2.2 Deneysel Yöntemler	26
2.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışma	29
3. SPREY PİROLİZ YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN BAKIR İNDİYUM SÜLFÜR İNCE FİMLERİNDE KALINLIK ÇALIŞMASI	41
3.1 Giriş	41
3.2. Deneysel Yöntemler	42
3.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışma	42
4. GALYUM KATKILI BAKIR İNDİYUM SÜLFÜR İNCE FİMLERİNİN FOTOELEKTROKİMYASAL GÜNEŞ PİLLERİ PERFORMANSLARI	47
4.1 Giriş	47
4.2 Deneysel Yöntemler	48
4.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışma	49
5. ÇİNKO KATKILI BAKIR İNDİYUM SÜLFÜR İNCE FİMLERİNİN FOTOELEKTROKİMYASAL GÜNEŞ PİLLERİ PERFORMANSLARI	57
5.1.Giriş	57
5.2 Deneysel Yöntemler	58
5.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma	59
6. CuInS₂/In₂S₃ EKLEM YAPISININ FOTOELEKTROKİMYASAL GÜNEŞ PİLİ PERFORMANSLARI	65
6.1 Giriş	65
6.2 Deneysel Yöntemler	66

6.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma	66
7. SPREY PİROLİZ SONRASI HIZLI TAVLAMA TEKNİĞİ UYGULANMIŞ BAKIR İNDİYUM SÜLFÜR İNCE FİLMLERİ FOTOELEKTROKİMYASAL GÜNEŞ PİLİ PERFORMANSLARI.....	73
7.1 Giriş	73
7.2 Deneysel Yöntemler	74
7.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma	74
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	81
KAYNAKLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	93



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1:	(a) 2015 yılına ait dünya üzerindeki kullanılan toplam enerji kaynaklarının yüzdesi (b) Kullanılan yenilenebilir enerji kaynaklarının yüzdesi.....	2
Şekil 1.2:	Yıllar boyunca atmosferde değişen CO ₂ miktarları.....	3
Şekil 1.3:	Aydınlanma altında yarıiletken malzemede bantlar arası yük geçişleri.....	5
Şekil 1.4:	Suyun hidrolizi için kullanılan sistemler(a) PV+Elektroliz, (b) Fotoelektrokimyasal Hücre, (c) Fotokatalitik Süspansiyon.....	8
Şekil 1.5:	Fotoelektrokimyasal güneş pilinin şematik gösterimi.....	9
Şekil 1.6:	Fotoelektrokimyasal güneş pillerinde kullanılan bazı yarıiletkenlerin yasak bölge bant aralıkları, iletkenlik ve valans bant enerji seviyeleri.....	11
Şekil 1.7:	Aydınlanma altında farklı yarıiletkenlerden elde edilebilen maksimum çevrim verimi.....	12
Şekil 1.8:	(a) Kontak öncesi n-tipi yarıiletken ve elektrolit enerji seviyeleri, (b) Kontak öncesi p-tipi yarıiletken ve elektrolit enerji seviyeleri, (c) Kontak sonrası n-tipi yarıiletken, elektrolit enerji seviyeleri ve bant bükülmeleri, (d) Kontak sonrası p-tipi yarıiletken, elektrolit enerji seviyeleri ve bant bükülmeleri.....	13
Şekil 1.9:	Uzay yük bölgesindeki yükün hareketi.....	15
Şekil 1.10:	n-tipi bir yarıiletken malzemede (a)Voltaj uygulanmamış deplasyon bölgesi, (b) Voltaj uygulanmış deplasyon bölgesi.....	16
Şekil 1.11:	Kalkopirit yapıların kristal yapısı.....	18
Şekil 1.12:	Kalkopirit yarıiletkenlerde elementel kompozisyon-yasak bölge bant aralığının değişim şeması.....	19
Şekil 2.1:	Aydınlık altındaki fotoelektrokimyasal ölçümü.....	29
Şekil 2.2:	Farklı stokiyometrilere elde edilen CuInS ₂ ince filmlerinin XRD grafiği.....	30
Şekil 2.3:	(a) STO 1, (b) STO 2, (c) STO 3 ve (d) STO 4 ince filmlerinin SEM ile yüzey morfoloji görüntüleri.....	31
Şekil 2.4:	Üretilen filmlerin % geçirgenlik değerleri.....	34
Şekil 2.5:	Üretilen fotoelektrotların voltaj altındaki akım yoğunlukları.....	33
Şekil 2.6:	Farklı stokiyometrilere üretilen bakır indiyum sülfür fotoelektrotların aydınlık ve karanlık altındaki akım yoğunluklar farkları.....	34
Şekil 2.7:	Üretilen bakır indiyum sülfür fotoelektrotların (a) Aydınlık altındaki, (b) Foto çevrim verimleri.....	35
Şekil 2.8:	Aydınlık altında STO 1 elektrotunun 0 volt değerinde (vs Ag/AgCl) zamana bağlı akım yoğunluğu değişimi.....	36

Şekil 2.9:	STO 1 fotoelektrodunun (a) aydınlık altındaki akım yoğunlukları değişimi, (b) karanlık altındaki akım yoğunlukları değişimi, (c) aydınlık ve karanlık altında birinci ve onuncu akım yoğunlukları.....	37
Şekil 2.10:	(a) STO1 örneğinin birinci ve onuncu foto çevrim verimleri, (b) STO1 örneğinin birinci ve onuncu çevrim verimleri.....	38
Şekil 2.11:	Ardışık ölçümler sonucu değişen fotohassasiyet değerleri.....	38
Şekil 2.12:	(a) STO 1 fotoelektrodunun ölçüm öncesi SEM görüntüsü, (b) STO fotoelektrodunun 10 aydınlık-10 karanlık ölçümü sonundaki SEM görüntüsü.....	39
Şekil 3.1:	(a) STO 1 12-paso SEM görüntüsü, (b) STO 1 24-paso SEM görüntüsü, (c)STO 1 48-paso SEM görüntüsü.....	43
Şekil 3.2:	(a) 12 paso CuInS ₂ fotoelektrodunun aydınlık ve karanlık altındaki akım yoğunlukları (b) 24 paso CuInS ₂ fotoelektrodunun aydınlık ve karanlık altındaki akım yoğunlukları (c) 48 paso CuInS ₂ fotoelektrodunun aydınlık ve karanlık altındaki akım yoğunlukları (d) 12,24 ve 48 paso CuInS ₂ aydınlık ve karanlık altındaki akım farkları.....	44
Şekil 3.3:	Farklı voltaj değerlerinde filmlerin gösterdikleri fotohassasiyet değerleri.....	45
Şekil 3.4:	Farklı paso sayılarıyla oluşturulmuş fotoelektrotların (a) fotoverimleri, (b) çevrim verimleri.....	46
Şekil 4.1:	Farklı galyum oranları ile elde edilen film görüntüleri (a) Ga 0, (b) Ga 1, (c) Ga 2, (d) Ga 4, (e) Ga 4.....	50
Şekil 4.2:	(a) Ön çözelti ve filmdeki Cu/(Ga+In) oranı, (b) Ön çözelti ve filmdeki S/(Cu+Ga+In) oranı.....	51
Şekil 4.3:	Galyum katkılı örneklerin XRD grafikleri.....	52
Şekil 4.4:	Galyum katkılı örneklerin geçirgenlik(%) değerleri.....	52
Şekil 4.5:	Galyum katkılı örneklerin aydınlık ve karanlık altındaki akım yoğunluğu-voltaj ölçümleri (a) Ga 0, (b) Ga 1, (c) Ga 2, (d) Ga 4, (e) Ga 4,(f) Örneklerin aydınlık ve karanlık akım yoğunlukları farkları.....	54
Şekil 4.6:	Galyum katkılı bakır indiyum sülfür fotoelektrotların çevrim verimleri (%).....	55
Şekil 5.1:	(a) Çinko katkılı örneklerin ön çözeltideki ve EDS sonucu tespit edilen Cu/(In+Zn) oranları, (b) Çinko katkılı örneklerin ön çözeltideki ve EDS sonucu tespit edilen S/(Cu+In+Zn) oranları.....	60
Şekil 5.2:	Çinko katkılı bakır indiyum sülfür ince filmlerinin SEM görüntüleri (a) Zn 1, (b) Zn 2, (c) Zn 3.....	60
Şekil 5.3:	Çinko katkılı örneklerin XRD faz analiz sonuçları.....	61
Şekil 5.4:	Çinko katkılı örneklerin % geçirgenlik değerleri.....	61
Şekil 5.5:	(Şekil 5.5 (a) Zn-0, (b) Zn-1, (c) Zn-2, (d) Zn-3 örneklerinin aydınlık ve karanlık akım yoğunlukları, (e) Zn katkılı örneklerin foto akım yoğunlukları.....	62
Şekil 5.6:	Çinko katkılı CuInS ₂ fotoelektrotların(a) foto çevrim ve (b) çevrim verimleri.....	63
Şekil 6.1:	Ölçüm öncesi (a) ve sonrası (b) CuInS ₂ /In ₂ S ₃ fotoelektrot yapısının morfolojik değişimleri.....	68
Şekil 6.2:	STO 1/In ₂ S ₃ fotoelektrodun aydınlık ve karanlık altındaki akım yoğunlukları.....	68

Şekil 6.3:	STO 1/In ₂ S ₃ fotoelektrotunun (a) foto çevrim verim, (b) çevrim verimi.....	68
Şekil 6.4:	(a) Aydınlık altındaki akım yoğunluğu değişimleri, (b) Karanlık altındaki akım yoğunluğu değişimleri.....	71
Şekil 6.5:	CuInS ₂ /In ₂ S ₃ yapısının ardışık ölçümler ile fotohassasiyet değişimi.....	71
Şekil 7.1:	(a) Isıl işlemi uygulanmış CuInS ₂ ince filmi üstüne kaplanan In ₂ S ₃ ince filminin, (b) Isıl işlem uygulanmış CuInS ₂ ince filminin, (c) Isıl işlem uygulanmamış CuInS ₂ ince filminin SEM görüntüleri.....	76
Şekil 7.2:	(a) Isıl işlemi uygulanmış CuInS ₂ ince filmi üstüne kaplanan In ₂ S ₃ ince filminin, (b) Isıl işlem uygulanmış CuInS ₂ ince filminin, (c) Isıl işlem uygulanmamış CuInS ₂ ince filminin XRD analizleri.....	76
Şekil 7.3:	Örneklerin aydınlık ve karanlık koşullar altındaki akım yoğunlukları a) STO 1, (b) STO 1(Tav), (c) STO 1(Tav)/ In ₂ S ₃ , (d) Aydınlık ve karanlık akım yoğunlukları farkları.....	78
Şekil 7.4:	(a) STO 1, STO 1(Tav) ve STO 1(Tav)/In ₂ S ₃ fotoelektrotlarının elde edilebilecek maksimum çevrim verimleri, (b) STO 1, STO 1(tav) ve STO 1(Tav)/In ₂ S ₃ fotoelektrotlarının fotoçevrim verimleri.....	79

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1:	Çeşitli alternatif enerji kaynaklarından elde edilen güç değerleri.....	4
Çizelge 1.2:	Kalkopirit yarıiletkenlerin yasak bölge bant aralıkları.....	18
Çizelge 2.1:	Sprey piroliz yöntemi ile kaplanan CuInS_2 ince filmlerinin kaplama parametreleri.....	27
Çizelge 2.2:	Saf su içerisindeki bakır, indiyum ve sülfür derişimleri.....	28
Çizelge 2.3:	Farklı stokiometrilere üretilen ince filmlerin EDS sonucu elementel yüzdeleri.....	29
Çizelge 2.4:	Ön çözeltide hedeflenen ve EDX sonucunda elde edilen Cu/In, S/Cu, S/(Cu+In) oranları.....	30
Çizelge 2.5:	Sprey piroliz yöntemiyle üretilen CuInS_2 filmlerin Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan tane boyutları.....	31
Çizelge 2.6:	CuInS_2 ince filmlerinin yasak bölge bant aralıkları.....	32
Çizelge 2.7:	STO 1 fotoelektrodunun ölçüm öncesi ve sonrası EDS elementel analiz sonucu.....	40
Çizelge 3.1:	Sprey piroliz methodu ile kaplanan galyum katkıli CuInS_2 ince filmlerinin kaplama parametreleri.....	42
Çizelge 3.2:	Farklı paso sayıları ile kaplanmış CuInS_2 ince filmlerinin elementel analizi.....	43
Çizelge 4.1:	Sprey piroliz methodu ile kaplanan galyum katkıli CuInS_2 ince filmlerinin kaplama parametreleri.....	48
Çizelge 4.2:	Sprey piroliz methodu için hazırlanan önce çözeltideki elementlerin derişimleri.....	49
Çizelge 4.3:	Galyum katkıli filmlerin EDS elementel analiz sonuçları.....	50
Çizelge 4.4:	Scherrer formülü ile hesaplanan tane boyutları.....	52
Çizelge 4.5:	Galyum katkıli örneklerin yasak bölge bant aralıkları.....	53
Çizelge 4.6:	Galyum katkıli örneklerin 0 volt (Ag/AgCl) değerindeki fotohassasiyet değerleri.....	54
Çizelge 5.1:	Sprey piroliz methodu için hazırlanan önce çözeltideki element derişimleri.....	58
Çizelge 5.2:	Sprey piroliz methodu ile kaplanan çinko katkıli CuInS_2 ince filmlerinin kaplama parametreleri.....	59

Çizelge 5.3:	Çinko katkılı bakır indiyum sülfür filmlerin EDS elementel analizi.....	59
Çizelge 6.1:	STO 1/In ₂ S ₃ fotoelektrodunun fotoelektrokimyasal ölçüm öncesi ve sonrası EDX elementel analizi.....	66
Çizelge 6.2:	STO 1/In ₂ S ₃ fotoelektrodunun fotoelektrokimyasal ölçüm öncesi ve sonrası XPS yüzey elementel kompozisyon analizi.....	67
Çizelge 7.1:	Tavlama öncesi, sonrası ve In ₂ S ₃ kaplanması ile birlikte elde edilen EDS elementel yüzdeler.....	74
Çizelge 7.2:	Tavlama öncesi ve sonrası Cu/In, S/Cu ve S/(Cu+In) oranları.....	75
Çizelge 7.3:	(a) Isıl işlemi uygulanmış CuInS ₂ ince filmi üstüne kaplanan In ₂ S ₃ ince filminin, (b) Isıl işlem uygulanmış CuInS ₂ ince filminin, (c) Isıl işlem uygulanmamış CuInS ₂ ince filminin aydınlık ve karanlık koşullarda ölçümler sonucu ortaya çıkan ftohassasiyet değerleri.....	78



KISALTMALAR

J_A	: Aydınltma altındaki akım yoğunluğu
J_K	: Karanlık altındaki akım yoğunluğu
CIGS	: Bakır indiyum galyum sülfür
eV	: Elektrovolt
CIS	: Bakır indiyum sülfür
V_{onset}	: Başlangıç potansiyeli
PV	: Fotovoltaik
E_F	: Yarı iletken elektrokimyasal potansiyeli
E_{redox}	: Çözelti elektrokimyasal potansiyeli
V_H	: Helmholtz çift tabaka voltajı
ITO	: İndiyum kalay oksit
EQE	: Dış kuantum verimi
NHE	: Normal Hidrojen Elektrodu

SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
γ	Soğurma katsayısı
W	Uzay Yük Bölgesi Kalınlığı
f	Frekans
λ	Dalga Boyu
ϕ_{sc}	Yarı iletken içerisindeki voltaj düşüşü
ϵ_0	Vakumun dielektrik geçirgenliği
ϵ_r	Yarıiletkenin bağıl dielektrik geçirgenliği
κ	Şekil Faktörü
θ	Bragg Açısı
D	Ortalama Kristal Boyutu

RESİM LİSTESİ

Sayfa

Resim 1.1: ITO alttaşlar üzerine üretilen CuInS₂ ince filmleri..... 27



1.GİRİŞ

İnsanoğlu tarih sayfalarına çıktığından günümüze kadar temel ihtiyaçlarını karşılamak için her zaman enerjiye ihtiyaç duymuştur. Özellikle geçmiş 300 yıl içerisinde insanoğlunun enerjiye bağımlılığı ve yeni enerji kaynaklarının ihtiyaç gitgide artmıştır. 1950’li yıllara kadar temel enerji ihtiyaı petrol, kömür, doğalgaz gibi karbon temelli fosil kaynaklardan sağlanmıştır. Ancak günümüz itibariyle enerji kaynakları olarak kullanılan bu yakıtlar evre ve insan sağlığı üzerinde yarattığı negatif etkiler göz önünde bulundurulmuş ve yeni enerji kaynaklarının bulunmasını mecburi kılmışlardır.

Yıllarca süre gelen bilimin ve teknolojinin gelişimi ile doğada mevcut olan enerjinin kullanılabilir enerjiye çevrilmesi araştırılmış ve yeni enerji kaynakları üretilmiştir. Bu enerji kaynakları arasında en çok göze çarpan yenilenebilir enerji doğada srekliлиđi olan enerji kaynaklarından sağlanan enerjidir. Temelinde güneş, rüzgâr ve jeotermal gibi enerji türleri bulunan yenilenebilir enerji kaynakları doğa dostu ve srekliлиđi ile gelecekteki enerji sorununa en büyük zm olarak görülmektedir.

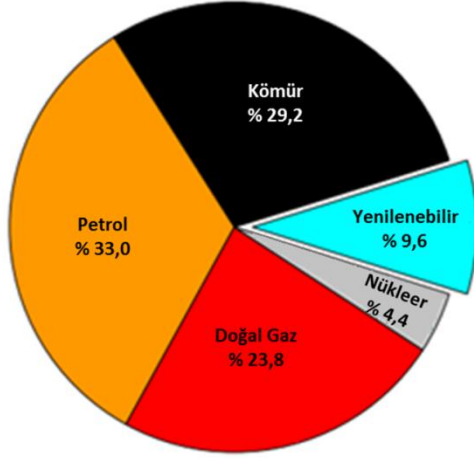
1.1 Küresel Enerji Tüketimi ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Kolayca üretilen ve ulaşılabilen enerji sosyal ve ekonomik büyüme için geçmişten günümüze temel bir kilit taşı olmuştur. Günümüz dünyası incelendiğinde güçlü ekonomiye ve sosyal yapıya sahip ülkelerin güçlü enerji yatırımları yaptıkları kolayca gözlenebilmektedir.

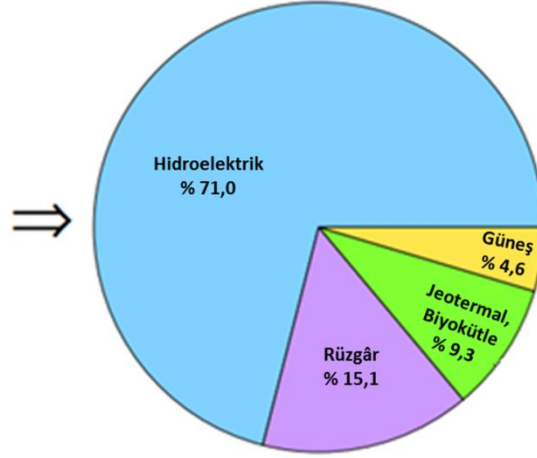
Fosil yakıtların bu derece talep edilmesinin sebepleri yüksek enerji yoğunluğuna sahip oluşları ve kolay depo edilebilmeleridir. Ancak gelecek için insanoğlunun enerji talebi sadece fosil yakıtlara bağlı bir şekilde devam edemeyeceği açıktır. Tahminlere göre 2040 yılına kadar dünya nüfusu 9 milyara ulaşacak ve toplam enerji ihtiyaı 2010 yılında harcanan enerji miktarından % 56 oranında daha fazla olacaktır (Conti ve diğ., 2013). Dünya üzerinde yıllık tüketilen tahmini 15 TW’lık enerjinin şekil 1.1’de görüldüğü gibi yaklaşık olarak %90 gibi büyük bir kısmının fosil yakıtlardan temin edildiği görülmektedir.

Küresel Enerji Tüketimi, 2015

(a) Bütün Yakıt Türleri



(b) Yenilenebilir Yakıt Türleri

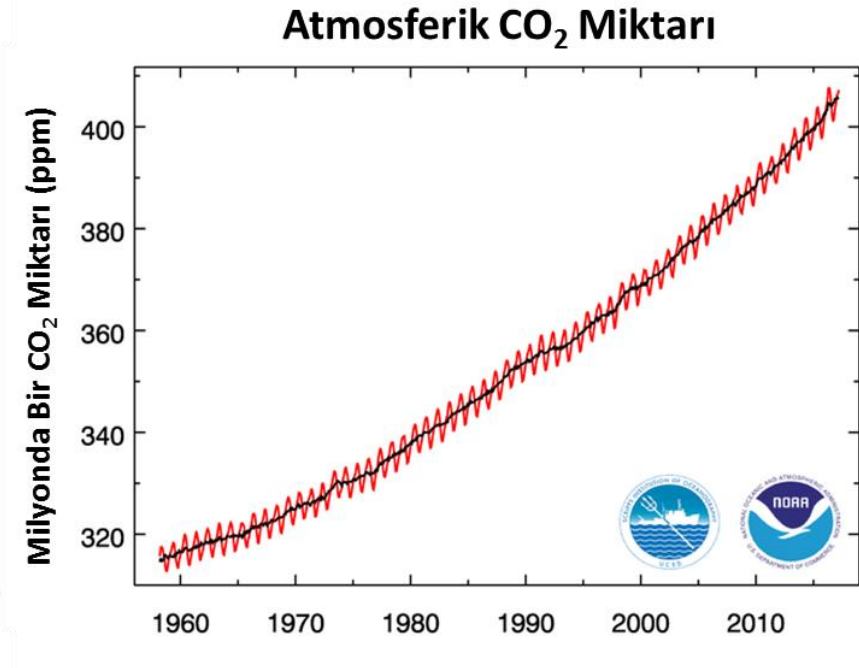


Şekil 1.1 (a) 2015 yılına ait dünya üzerindeki kullanılan toplam enerji kaynaklarının yüzdesi (b) Kullanılan yenilenebilir enerji kaynaklarının yüzdesi (Url-1)

Özellikle bu değerler rezerv açısından oldukça sınırlı karbon temelli petrol, kömür ve doğalgaz ile sağlanması ciddi sorunları beraberinde getirmektedir.

Fosil yakıtların sınırlı olmasının yanı sıra ayrıca bu enerji kaynaklarının özellikle atmosfer tabakasında oluşturdukları sera etkisi daha önemli bir problem oluşturmaktadır. Bu sorunun temelinde karbon temelli malzemelerin yanma tepkimeleri sonucu açığa çıkan CO₂ gazının atmosfere salınımı ile atmosferdeki koruyucu gaz miktarı azalmakta ve sera etkisi oluşmaktadır. CO₂ yoğunluğu geçmişten günümüze artmış ve günümüzde ise bu yoğunluk engellenemeyecek bir ivme kazanmıştır. CO₂ yoğunluğundaki bu artış jeologlar tarafından yıllar boyunca kaydedilmiş ve küresel sıcaklık ile olan ilişkisi incelenmiştir (Şekil 1.2). Özellikle sanayi devrimiyle başlayan süreçle atmosferdeki CO₂ seviyesi 280 ppm'den 400 ppm'e kadar yükselmiştir (P. Tans, 2015).

Dünyanın gelecekteki ekolojik durumu ve karbon temelli yakıtların sorunları göz önüne alındığında günümüze kadar olan süre zarfında insanoğlu alternatif enerji kaynaklarına yönelmişlerdir. Bu eğilim ile özellikle son 50 sene itibariyle yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelim artmış, yeni yatırımlar ve sistemler oluşturulmuştur. Küresel olarak yenilenebilir enerji kaynakları temel enerji ihtiyacının % 9,6'sını, elektrik ihtiyacının ise % 22'sini oluşturmaktadır. Bu değerlerin 2040 yılına kadar 3 katına çıkması tahmin edilmektedir(Url-3).



Şekil 1.2 Yıllar boyunca atmosferde değişen CO₂ miktarları(Url-2)

Bilindiği üzere kömür, petrol, doğalgaz gibi enerji kaynakları dünyada her yerde bulunmamaktadır. Bu sebeple sadece belirli devletler bu enerji kaynaklarına erişebilirken diğerleri yeni enerji kaynaklarına ihtiyaç duymaktadırlar. Diğer bir yandan yenilenebilir enerji kaynakları göz önüne alındığında bütün ülkelerin buldukları coğrafi konum itibarıyla belirli başlı en az bir tane olmak üzere yenilenebilir bir enerji kaynağına sahip olduğu görülmektedir. Örnek olarak; güneş enerjisinden yeterince yararlanabilen Orta Doğu ülkelerinin 2040 yılına kadar enerji gereksiniminin % 50'den fazlası güneş enerjisinden karşılanabileceği tahmin edilirken buna karşın Avrupa Birliği ülkeleri gibi güneş enerjisinden daha az yararlanan ülkeler enerji ihtiyaçlarını rüzgârdan karşılamaya çalışmalarını daha muhtemeldir(Krol ve M. Grätzel, 2015).

Çizelge 1.1'de bahsi geçen enerji kaynakları göz önüne alındığında aralarından güneş enerjisinin en büyük potansiyele sahip olduğu kolayca görülebilmektedir. Bunun temel sebepleri olarak güneş enerjisinin karbon temelli fosil yakıtlar gibi tükenmemesi ve senelik dünya yüzeyine 120,000 TW'lık muazzam bir enerji sağlamasıdır (Lewis ve Bull, 2007). Geçmişten günümüze kadar olan teknolojik gelişmeler içerisinde güneş enerjisini çeşitli enerji türlerine çeviren sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemler içerisinde en çok bilinen ve uygulananı güneş enerjisini

elektrik enerjisine çeviren fotovoltaik hücreleridir. Dünya elektrik üretiminde büyük pay sahibi olan fotovoltaik hücreler yakın gelecekte daha da yaygınlaşacağı tahmin edilmektedir.

Çizelge 1.1 Çeşitli alternatif enerji kaynaklarından elde edilen yıllık güç değerleri(Krol ve Gratzel, 2015)

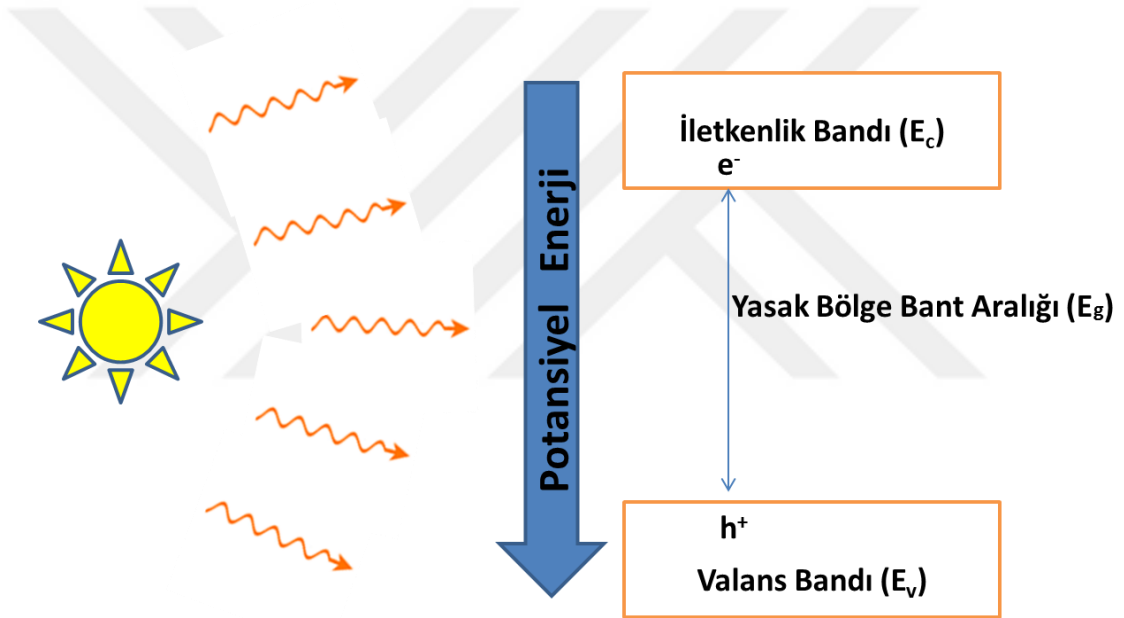
Enerji Kaynağı	Güç (TW)
Rüzgâr Gücü	4
Hidroelektrik	1-2
Jeotermal	12
Biokütle	10
Güneş Enerjisi	20

Güneş enerjisinin sağladığı enerji göz önünde bulundurularak bu enerjiden faydalanmak adına başta elektrik üretiminde yararlanılan güneş pilleri olmak üzere birçok sistem geliştirilmiştir. 2050 yılına kadar güneş enerjisinin elektrik üretimi için nükleer, hidro, rüzgâr ve fosil yakıtların önünde en büyük kaynak olacağı tahmin edilmektedir(Lewis ve Bull, 2007). Ancak güneş enerjisine olan bu bağımlılıkta ülkeler teknoloji, ekonomi ve ülke konumları gibi bazı önemli hususları göz önünde bulundurmaları gerekmektedir. Ülkelerin bulunduğu konum itibariyle güneş enerjisinden yararlanmaları yılın belirli zamanlarında ve bir günün saatleri içinde farklılıklar göstermektedir. Örneğin; yaz aylarında güneş enerjisinden elde edilebilen maksimum güç özellikle kuzey ülkeleri için kış aylarından güneş enerjisinden üretilebilecek enerji miktarından 2 kat daha fazla olabilmektedir.

Güneş enerjisindeki bu dalgalanmayı ve bu enerji kaynağından üretilen enerji miktarı hesaba katıldığında geniş çapta enerji depolama sistemleri zaruri bir ihtiyaç olarak karşımıza çıkmaktadır. Çeşitli batarya sistemleri güneşten elde edilen bu enerjiyi depolamak için geliştirilmiş uygun sistemler olarak görülebilir. Lakin bu sistemlerde ki depolama miktarları terawatt güç seviyelerinde olmayışı insanoğlunu başka sistem arayışına sürüklemiştir. Bilim adamları bu ihtiyaca yönelik olarak doğayı örnek alarak yeni sistemler ve teknolojiler geliştirmeye çalışmıştır. Son yıllarda özellikle bitkilerden gerçekleşen fotosentezden esinlenilmiş ve güneşten sağlanan enerjinin kimyasal bir şekilde depolanması yoğun bir şekilde çalışılmıştır.

1.2 Güneş Enerji Temelli Yakıt Üretimi: Yapay Fotosentez

Yapay fotosentez, güneş enerjisi ile su gibi bir molekülün parçalanıp yüksek kimyasal enerjiye sahip hidrojen eldesi veya CO₂ gibi zararlı bir gazı tekrar başka bir tepkime ile yeni bir yakıt türüne çevirme fikrini kapsamaktadır. Bu amaç için kullanıma aday olan malzemelerin başında yarıiletken fotokatalizörler güçlü bir aday olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Özellikle elektrik üretimi için PV modüllerde kullanılan yarıiletken malzemeler güneş enerjisinin kimyasal enerjiye dönüşümü içinde önemli bir yere sahiptirler. Yarıiletken malzemeler aydınlanma altında oluşturdukları elektron-boşluk çiftleri kimyasal tepkimelerde kullanılabilir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 Aydınlanma altında yarıiletken malzemede bantlar arası yük geçişleri

Güneşten yakıt üretme fikri ortaya ilk atıldığından bu yana yapay fotosentez yaklaşımı kullanılarak iki önemli yakıt üretimi üzerinde durulmuştur. Bu yakıtlar sırasıyla hidrojen ve karbon temelli yakıtlardır. Buradaki temel düşünce fosil temelli malzemeler için yanma tepkimeleri sonucu açığa çıkan zararlı karbondioksit gazlarını kullanılabilir başka bir enerji kaynağına dönüştürmek, hidrojen için ise özellikle suyun ışık enerjisi ile parçalanıp hidrojeni yakıt olarak elde etmektir. CO₂ gazının yapay fotosentez yöntemi kullanarak yüksek enerji yoğunluğuna sahip metanole dönüştürülmesi amaçlanmıştır. Enerji üretimi sonunda meydana gelen CO₂'in depo edilip dönüştürülmesi hem ekosistem hem de ekonomi için faydalı

gözükmektedir. Ancak CO₂ gazının fotokimyasal olarak metanol indirgenmesi oldukça zor bir süreçtir. Bu sürecin zorluğunun sebebi CO₂ gazının indirgenmesi için altı ile sekiz arası değişen elektron transferine ihtiyaç duymasıdır. Bu durumda sistemin verimleri oldukça düşük olacağı kolaylıkla tahmin edilebilmektedir. CO₂ fotoindigenmesi için elde edilen verimler genel olarak % 1'den daha azdır(Liu ve diğ., 2015).

Güneş enerjisi ile üretilen hidrojen için verimler ise % 18'e kadar ulaşmaktadır(Licht ve diğ., 2001). Ayrıca hidrojenin çok yönlü bir yakıt olmasının yanında endüstri için elektrik, polimer, amonyak gibi başka ihtiyaçların üretiminde hammadde olarak kullanılması hidrojeni daha değerli kılmaktadır. Güncel olarak üretilen hidrojenin %96'sı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Bu sebepten dolayı güneş enerjili hidrojen üretimi karşımıza önemli bir kaynak olarak çıkmaktadır. Yakın zamanlarda yaygınlaşan yakıt hücreleri için vazgeçilmez olan hidrojen diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına nazaran elektrik üretimi için ön plana çıkmaktadır. Günümüzde hidrojen kimyasal ve fiziksel yollar ile depolanabilmektedir. Fiziksel olarak kullanılan yöntemde hidrojen gazı yüksek basınç altında veya kriyojenik ortamlarda depo edilmektedir. Buna karşın kimyasal olarak kullanılan yöntemlerde hidrojen metal hidratlar ile olan kimyasal bağlanma kullanılmaktadır(Url-4). Fiziksel olarak depo edilen hidrojen uzun bir süredir hidrojen ile elektrik üreten taşıtlarda kullanılmaya başlanmıştır.

Amerika Birleşik Devletleri, Enerji Bakanlığı verilerine göre, yakıt hücresine sahip bir araba 4 kg hidrojen tankı ile 250 mil yol alınması öngörülmüştür. Benzine göre verimleri bu anlamda iki katına ulaşmaktadır(Multi-Year Research, Development and Demonstration Plan Executive Summary, Fuel Cell Tehnologies Office, US Department Of Energy, 2012).

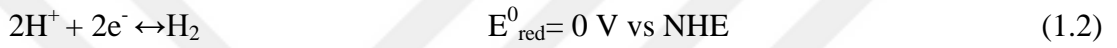
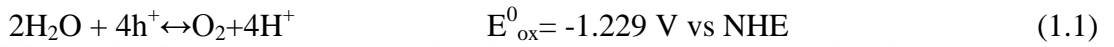
1.3 Güneş Enerjisi ile Hidrojen Elde Edilmesi ve Kullanılan Sistemler

Hidrojenin kimyasal olarak yüksek enerji içermesi ve aynı zamanda yanma tepkimesi sonunda ortaya çıkan suyun insan sağlığı ve ekolojik olarak sorun yaratmaması sebepleri ile günümüzün alternatif enerji kaynağı olarak görülmektedir. Uzun yıllar boyunca bu özellikleri dikkate alınmış ve hidrojenin eldesi için çeşitli kaynaklara ve yöntemlere başvurulmuştur. Dünyanın üçte ikisinin suyla kaplı olduğu dikkate alındığında muazzam bir kaynağa sahip olduğu görülmektedir. Suyun ayrıştırılması

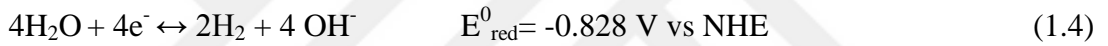
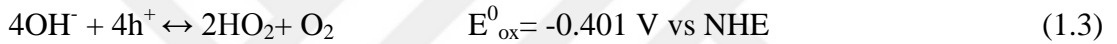
ilk olarak 18. yüzyılda iletken elektrolit içerisinde daldırılan iki elektrot arasında akım geçirilerek elde edilmiştir (Levie, 1999). Hidrojen eldesi için sıklıkla başvurulan bu yöntemin maliyet bakımından etkin olmayışı başka yöntemler bulunmasını zaruri kılmıştır.

Suyun parçalanması için gerekli Gibbs serbest enerjisi +237 kJ/mole iken Nernst formülünde bu değer 1,23 volta denk gelmektedir. Suyun indirgenme reaksiyonu için dört adet elektron transferi gerekmektedir. Buna karşın hidrojen gazı üretilen yarı reaksiyonunda 2 elektron transferi kullanılmaktadır.

Suyun asidik bir ortam içerisinde indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları sırasıyla;

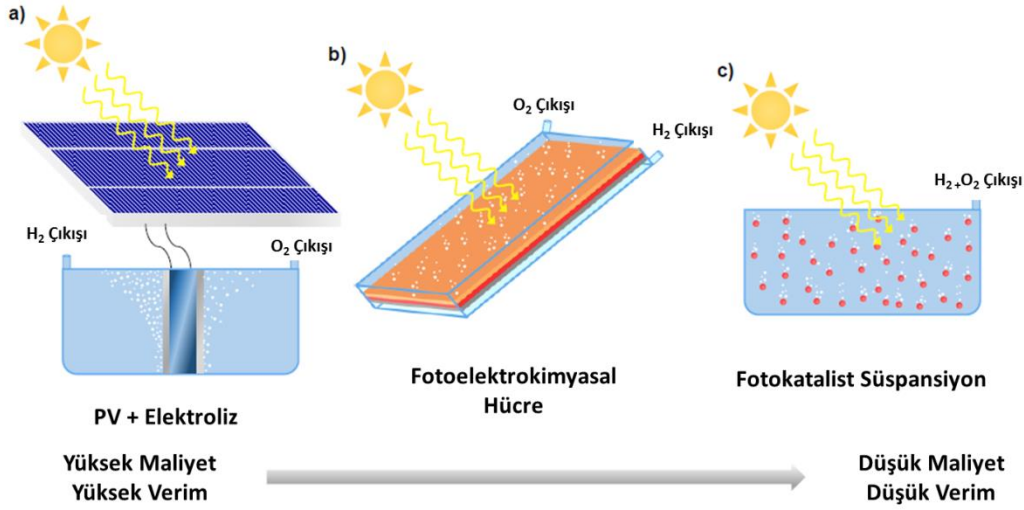


Suyun bazik bir ortam içerisinde indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları sırasıyla;



Güneş enerjisi ile suyun parçalanması ve hidrojen eldesi için çeşitli sistemler geliştirilmiştir. Geliştirilen bu sistemler sırasıyla; PV+ elektroliz, fotoelektrokimyasal güneş pilleri ve fotokatalizörler olarak karşımıza çıkmaktadır (Şekil 1.4).

Bu sistemlerden ilki olarak karşımıza çıkan PV+ elektroliz sistemi temel olarak güneş pili sistemlerine dayanmaktadır. Bu sistemde güneş enerjisinden elde edilen elektrik enerjisi suyun parçalanma tepkimesi için kullanılmaktadır. Günümüz itibariyle PV teknolojisindeki gelişmeler ve gittikçe düşen modül maliyetleri göz önüne alındığında bu yöntem büyük potansiyele sahiptir. PV + elektroliz yöntemiyle üretilen H₂ gazının maliyeti 8\$/kg olarak tahmin edilmektedir. Bu değer her ne kadar maliyet etkin gözüксе de Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı hedefi olan 2-4\$/kg değerinin oldukça üzerindedir (Krol ve Gratzel, 2012). Her ne kadar fiyat konusunda sıkıntılar yaşansa da PV + elektroliz sistemi % 12-18 arasında değişen verim değerleriyle en yüksek yenilenebilir hidrojen üretim verimine sahiptir (Licht ve diğ., 2001, Gibson ve diğ., 2008, Peharz ve diğ., 2007).



Şekil 1.4 Suyun hidrolizi için kullanılan sistemler(a) PV+Elektroliz, (b) Fotoelektrokimyasal Hücre, (c) Fotokatalitik Süspansiyon

Şekil 1.4(c)'de görüldüğü üzere güneş enerjisi ile hidrojen üretmek için kullanılan bir diğer sistem ise fotokatalitik süspansiyon sistemidir. Bu sistemde yarıiletken özellik gösteren malzeme parçacık şeklinde indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerinin gerçekleşeceği elektrolit sıvısının içerisine yerleştirilirler. Aydınlanma altında yarıiletken malzeme içerisinde oluşturulan elektron-boşluk çifti yarıiletken parçacık yüzeyine difüze olarak burada suyun indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerine katılmaktadır. Bu parçacıkların boyutlarının küçük olması sebebiyle yük ayrışması ve katı/sıvı arayüzeyine iletimi hızlı bir şekilde gerçekleşir. Ayrıca hidrojen çevrim verimi oluşturulan süspansiyon içerisine ikincil katalist malzemesi eklenerek arttırılabilmektedir.

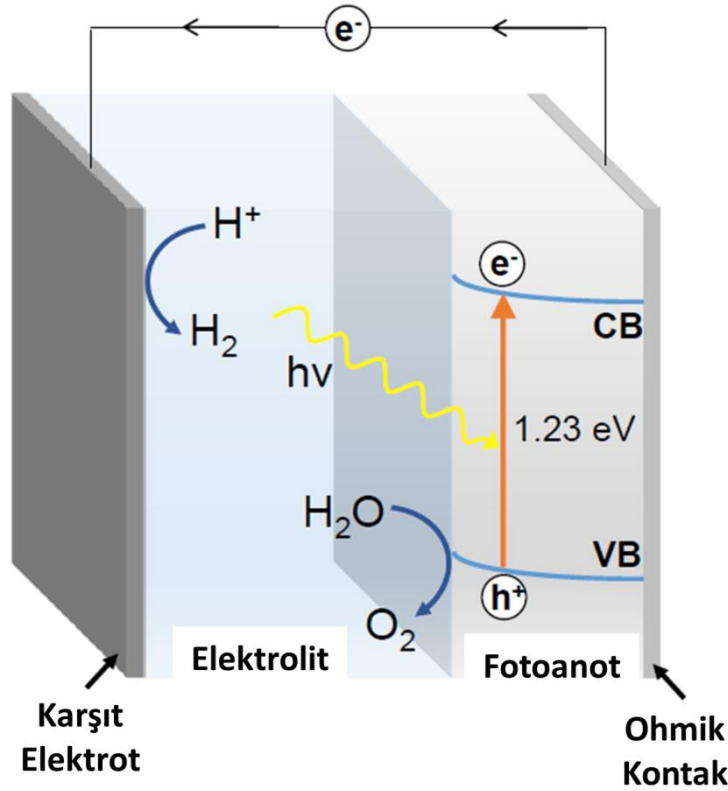
Fotokatalist süspansiyonlar, hidrojen üretim sistemlerinin kolayca hazırlanabilmesi ve maliyetin elektroliz yöntemine göre daha ucuz olması avantajlarına sahiptir. Ancak bu avantajlarına rağmen çevrim verimleri diğer sistemler ile kıyaslandığında oldukça düşüktür. Literatürde en yüksek çevrim verimi % 5 olarak rapor edilmiş ve genel olarak verimler % 0,1'in altındadır (Liao ve diğ., 2014). Fotokatalitik süspansiyon sistemlerinin bu kadar düşük verimlerle çalışmasına rağmen elektrot, kablo sistemi gibi parçalara ihtiyacı olmayışı ve maliyet etkin oluşu ile hidrojen üretimi için kullanılabilirliğini sağlamaktadır. Ayrıca sistem için gerekli olan reaktör ise maliyet olarak uygun malzemelerden kolayca üretilmesi ile büyük bir avantaj olarak görülmektedir. Fotokatalitik süspansiyon için kullanılan yarıiletken malzemeler sol-gel, hidrotermal veya kimyasal banyo çöktürme gibi ucuz ve basit yöntemler vasıtasıyla

üretilebilmektedirler (Goodal ve diğ., 2014). Öte yandan bu sistem ile ilgili diğer bir sorun ise güneş enerjisinin soğurulması sırasında meydana gelmektedir. Elektrolit içerisindeki yarıiletken parçacıkların ışık ile etkileşimi her parçacık için aynı oranda olmayabilir.

Tez çalışmalarımız kapsamında güneş enerjisi kullanılarak hidrojen üretimi için fotoelektrokimyasal güneş pilleri sistemi tercih edilmiştir. Bu sistem hakkında detaylı bilgi sonraki alt başlıkta verilmiştir.

1.3.1 Fotoelektrokimyasal güneş pilleri

Fotoelektrokimyasal güneş pilleri, güneş enerjisini kimyasal enerjiye çeviren sistemler arasında yer almaktadır. Fotoelektrokimyasal güneş pilleri klasik katı-hal eklem fotovoltaj cihazlarından farklı olarak fotoaktif elektrodun (anot veya katot) uygun bir elektrolit solüsyonu içine yerleştirilerek elektrokimyasal hücre oluşturulması mantığı ile çalışır (Şekil 1.5).



Şekil 1.5 Fotoelektrokimyasal güneş pilinin şematik gösterimi

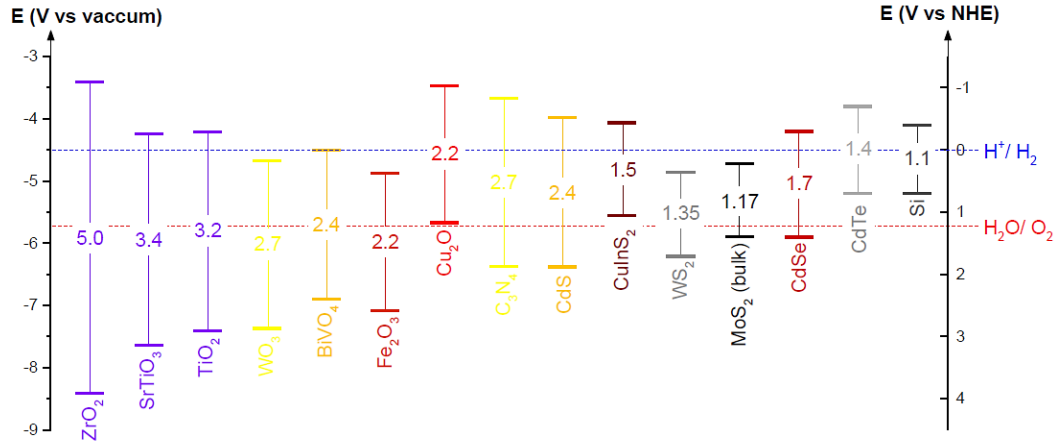
Oluşan bu katı-sıvı eklemde foton etkisi ile uyarılan elektrottan elektrik enerjisi elde edilebildiği gibi, bu enerji elektrolit solüsyonunda bulunan suyun hidrolizinde

kullanılıp hidrojen elde edilmesini sağlar (John ve McDevitt, 1984). Bu tip güneş pilleri basit ve maliyet bakımından uygun olduklarından dolayı katı hal eklem fotovoltaik pillere kıyasla daha avantajlıdır. Şekil 1.5’de gösterilen fotoanot n-tipi yarıiletken olup, p-tipi yarıiletkenin kullanılması durumunda ise hidrojen eldesi bu kez yarıiletken elektrot üzerinde gerçekleşecektir. Literatürde n-tipi ve p-tipi yarıiletken fotoelektrotların kullanılması ile dizayn edilen farklı tip fotoelektrokimyasal güneş pilleri raporlanmıştır (Huang ve diğ., 2015, Awad ve Ashour, 2014)).

Çalışma prensibi olarak n-tipi bir yarıiletken fotoelektrot için aydınlanma altında oluşturulan elektron-boşluk çifti katı/sıvı eklemde birbirinden ayrılıp boşluk n-tipi yarıiletken yüzeyinde suyun parçalanma tepkimesine katılırken, elektron ise uygulanan voltaj altında karşıt elektrota taşınıp fotoanotta oluşan hidrojen iyonlarının indirgenme tepkimelerine katılıp hidrojen gazını açığa çıkarırlar. P-tipi iletkenliğe sahip yarıiletkenden oluşturulmuş fotokatotta ise bu durumun tersi söz konusudur. Bu sistem sayesinde suyun parçalanması ile açığa çıkan O₂ ve H₂ gazları farklı elektrot yüzeyinde toplanırlar.

Fotoelektrokimyasal güneş pilleri ilk olarak Honda ve Fujishima tarafından tasarlanmış ve hayata geçirilmiştir. Honda ve Fujishima bu tasarımlarında n-tipi iletkenliğe sahip TiO₂ yarıiletken ve platin karşıt elektrot kullanmışlardır (Fujishima ve Honda, 1972).

Dış bir elektrik kuvveti kullanmaksızın su moleküllerini parçalamak için yarıiletken malzemenin iletkenlik ve valans band pozisyonları 2H⁺/H₂ (0 V vs NHE) ve O₂/H₂O (1,23) enerji seviyelerine göre uygun pozisyonlarda olması gerekmektedir (Şekil 1.6). Suyun parçalanması için kullanılan yarıiletken malzemenin valans bant enerji seviyesi O₂/H₂O enerji seviyesine göre daha pozitif bir değerde olması gerekirken, hidrojen iyonlarını hidrojen gazına çevirmek için ise kullanılan yarıiletken malzemenin iletkenlik bant enerjisi 2H⁺/H₂ enerji seviyesinden daha negatif bir değerde olmalıdır. Ancak bu yarıiletken enerji seviyelerinin yarıiletkeni oluşturan elementel kompozisyona ve katkılama oranına bağlı değişmesinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Birçok yarıiletken malzeme teorik olarak bu gereksinimi sağlasalar bile malzeme iletkenliği, korozyona dayanım ve ışık soğurma katsayısı gibi diğer konularda çevrim verimlerini etkileyen önemli konulardır.

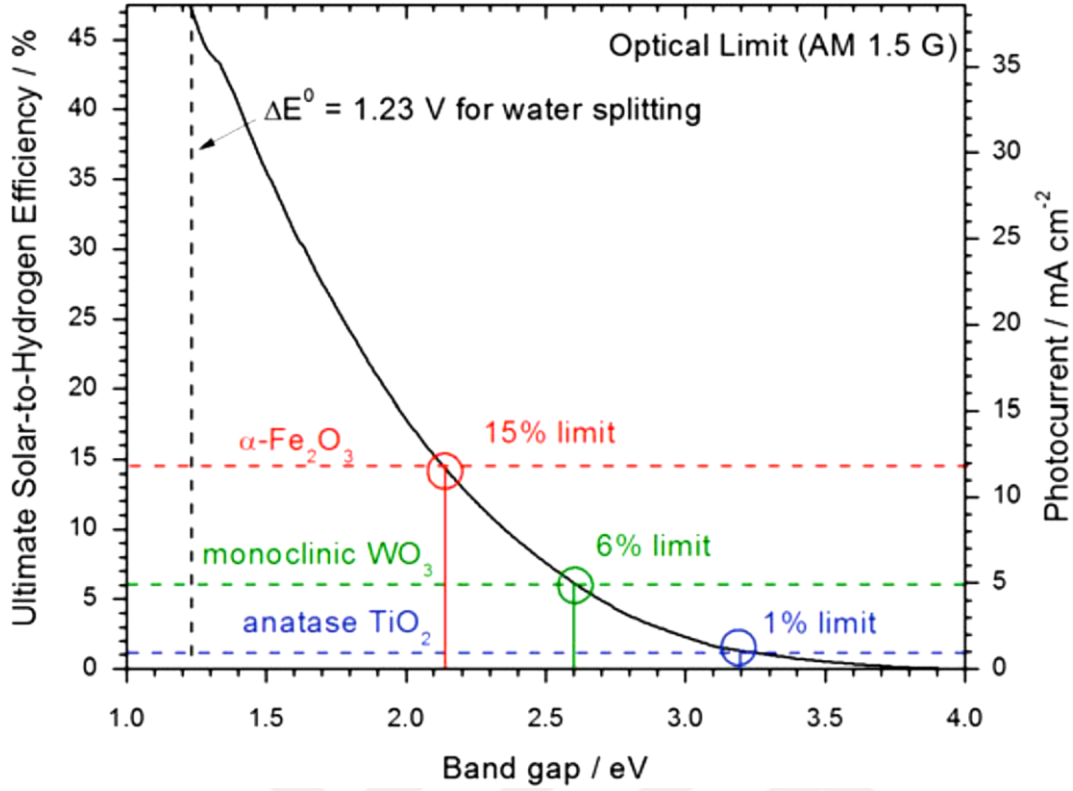


Şekil 1.6 Fotoelektrokimyasal güneş pillerinde kullanılan bazı yarıiletkenlerin yasak bölge bant aralıkları, iletkenlik ve valans bant enerji seviyeleri(Li ve Wu, 2015)

Örneğin; fotoelektrokimyasal güneş pilleri için kullanılan SrTiO₃ yarıiletken malzemesi Şekil 1.6'da görüldüğü gibi hem iletkenlik hemde valans bant pozisyonları gereğince hiçbir dış güce gerek kalmadan suyu ayrıştırıp hidrojen ve oksijen üretebilmektedir. Ancak SrTiO₃ yarıiletkenin sahip olduğu geniş bant aralığı sebebiyle soğurduğu foton miktarı az olacağı için verimleri genel olarak % 1'den düşüktür (Mavroides ve diğ., 1976).

Bir yarıiletkenin elde edilebilecek maksimum çevrim verimi kullanılan yarıiletkenin yasak bölge bant aralığına bağlı değişim göstermektedir. Şekil 1.7'de görüldüğü üzere tüm fotonların soğurulup akıma çevrildiği varsayımı ile elde edilebilen maksimum akım yoğunluğunun ve dolayısıyla maksimum verimin malzemeye bağlı değişiklik gösterdiği kolaylıkla görülebilmektedir. Her ne kadar bu grafik çeşitli yarıiletkenlerden elde edilebilecek verimleri tahmin etmek için kullanılsa da malzemelerin suyu parçalanma kabiliyetleri sadece yasak bölge bant aralığına bağlı değildir. Çeşitli entropik ve elektriksel kayıplar (kontak direnci gibi) oluşturulan sistemlerinde ciddi kayıplara sebebiyet verebilmektedir.

Aydınlanma altında yarıiletken fotoelektrot tarafından emilen foton enerjisine bağlı olarak valans bandında bulunan elektron iletkenlik bandına ulaşır. Bu olay yarıiletken içerisinde elektron-boşluk çiftinin oluşmasına sebep olmaktadır.

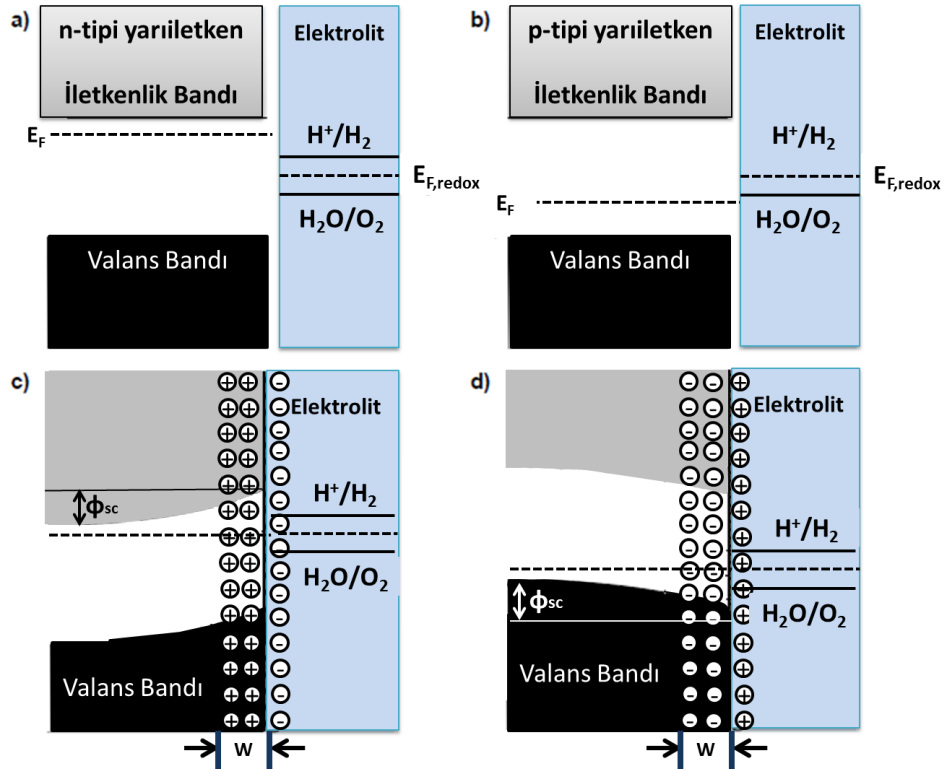


Şekil 1.7 Aydınlanma altında farklı yarıiletkenlerden elde edilebilen maksimum çevrim verimi (Chen ve diğ., 2015)

Eğer oluşturulan elektron-boşluk çifti dış bir kuvvet yardımı ile birbirlerinden ayrılamazlar ise tekrar birleşip foton ya da ısı olarak soğurdukları enerjiyi ortama yayarlar. Güneş pilinde foton soğurulması ile oluşturulan elektron-boşluk çifti n- ve p- tipi yarıiletkenlerin oluşturdukları eklem sayesinde birbirlerinden ayrılırken fotoelektrokimyasal güneş pillerinde bu katı/sıvı eklemde meydana gelmektedir. Katı/sıvı arayüzeyi çalışmalarının modellenmesi ilk olarak Gerischer tarafından yapılmıştır (Gerischer, 1990). Gerischer bu modellemesinde birçok katı/katı tabanlı eklemeleri örnek almış ve katı/sıvı eklemeler modellemiştir.

Yarıiletken malzemeden oluşturulmuş bir fotoelektrot bir elektrolit sıvı içerisine yerleştirildiği zaman katı/sıvı eklem elde edilir. Eğer yarıiletkenin kimyasal potansiyeli, E_F , elektrolitin elektrokimyasal potansiyelinden (E_{redox}) farklı bir enerji seviyesinde ise yarıiletken/elektrolit arasında elektron geçişi ile aynı enerji seviyelerine ulaşır ve sistem dengeye gelir. Bu durum güneş pillerini oluşturan p-n eklemelere benzerlik göstermektedir. Örnek olarak; Fermi seviyesi elektrolitin elektrokimyasal potansiyelinden yüksek olan n-tipi yarıiletken elektrolite elektron transferi gerçekleşecektir. Elektrolitin elektrokimyasal potansiyeli (E_{redox})

yariletkenlerdeki Fermi seviyesine özdeşleştirilebilir. Elektron transferinden sonra yariletkenin yüzeyinde 100 ile 1000 Å arasında değişen deplasyon bölgesi oluşmaktadır. Yariletken malzemenin iletkenlik ve valans bantları elektrolit ile temas halinde oldukları için sabit bir enerji seviyesindedir. Ancak n-tipi iletkenlik gösteren yariletkenin Fermi seviyelerini eşitlemek adına elektrolite verdiği elektronlar nedeniyle yüzeyde bir pozitif bölge oluşur. Bandın bu bölümünde Şekil 1.8 (c)'de gösterildiği gibi yukarı doğru bir bükülme vardır. P- tipi iletkenlik gösteren yariletken malzemeler için ise Fermi seviyeleri genel olarak elektrolitin elektrokimyasal potansiyel seviyesinin altındadır. Bu durumda elektrolitten yariletken malzemeye elektron transferi gerçekleşecektir. Bu durumda yariletken malzemenin elektrolit ile temas yüzeyinde negatif yüklü bir deplasyon bölgesi oluşacaktır. Bu durumda p- tipi yariletken malzeme yüzeyinde aşağı doğru bükülen bir bant bükülmesi gözlemlenecektir (Şekil 1.8 (d)). Her iki iletkenlik türü için de ara yüzeyde yariletken çoğunluk yük taşıyıcıları bakımında deplasyona uğrayacak ve deplasyon bölgesi oluşacaktır.



Şekil 1.8 (a) Kontakt öncesi n-tipi yariletken ve elektrolit enerji seviyeleri, (b) Kontakt öncesi p-tipi yariletken ve elektrolit enerji seviyeleri, (c) Kontakt sonrası n-tipi yariletken, elektrolit enerji seviyeleri ve bant bükülmeleri, (d) Kontakt sonrası p-tipi yariletken, elektrolit enerji seviyeleri ve bant bükülmeleri

Yarıiletken malzeme yüzeyinde bu durumlar gerçekleşirken elektrolit yüzeyinde ise yük transferi sebebiyle elektriksel çift tabaka oluşacaktır. Bu tabakalar sırasıyla yoğun Helmholtz tabakası (genel olarak 0,4-0,6 nm) ve daha dağınık biçimde bulunan Gouy-Chapman tabakasıdır (Krishnan, 2007). Helmholtz tabakası genel olarak iki tabakadan oluşmaktadır. Bu tabakalardan iç tabaka yüzeye adsorbe olan H⁺ veya OH⁻ iyonlarından oluşurken dış tabaka, iç tabakada oluşan iyonlara bağlı olarak suda çözülmüş zıt iyon yüklerinden oluşmaktadır. Yarıiletken malzemenin deplasyon bölgesindeki gibi Helmholtz iç ve dış tabakaları arasında da bir voltaj düşüşü gözlemlenmektedir ve Helmholtz çift tabaka voltajı (V_H) olarak adlandırılmaktadır. Bu voltaj düşüşü ile hidrojen iyonlarının yüzeydeki hareketliliği kontrol edilmektedir.

Elektrolitin pH değerini bağlı olarak H⁺ veya OH⁻ iyonları iç Helmholtz tabakasını domine etmektedir ve böylece yarıiletken/elektrolit ara yüzünün yük yoğunluğunu değiştirmektedir.

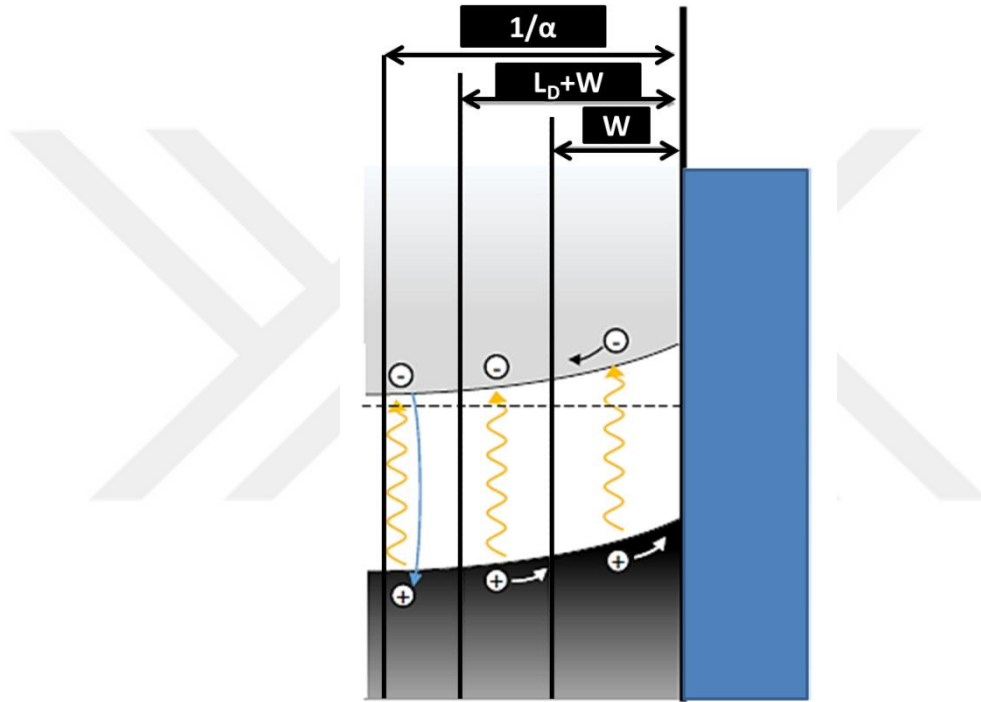
Bir elektrolit içine daldırılan yarıiletken fotoelektrotta uzay yük bölgesinin varlığı önemli bir noktadır. Çünkü bu bölge içerisinde meydana gelen voltaj düşüşü (ϕ_{sc}) aydınlanma altında oluşan elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmeden önce ayrılması için bir elektrik alan uygular. Böylece oluşturulan yüklerde bir kayıp olmadan katı/sıvı ara yüzeyine difüzyon ile istenilen indirgenme veya yükseltgenme tepkimesine katılmaları sağlamaktadır. Uzay yük bölgesinin kalınlığı ve bu bölgedeki potansiyel düşüş yarıiletkendeki toplam katkı atom yoğunluğu bağlıdır. Uzak yük bölgesinin kalınlığı (Krol ve Gratzel, 13-67) aşağıdaki formüle göre hesaplanır;

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r}{eN_D} \left(\phi_{sc} - \frac{kT}{e} \right)} \quad (1.6)$$

Bu formülde sırasıyla ϵ_0 vakumun dielektrik geçirgenliği, ϵ_r ise yarıiletkenin bağlı dielektrik geçirgenliği, N_D çoğunluk yük yoğunluğu, k Boltzman sabiti, e elektron yükü ve T sıcaklıktır.

Deplasyon bölgesinin içerisinde oluşturulan yükler etkili bir şekilde farklı yönlere doğru ayrılmaktadır. n-tipi iletkenlik türüne sahip olan yarıiletken fotoelektrot uzay yük bölgesinde elektrik alan oluşturulan boşlukları yüzeye iletilirken, oluşturulan elektronlar ise metal kontağa iletilmektedir. Uzay yük bölgesi içerisinde oluşturulan

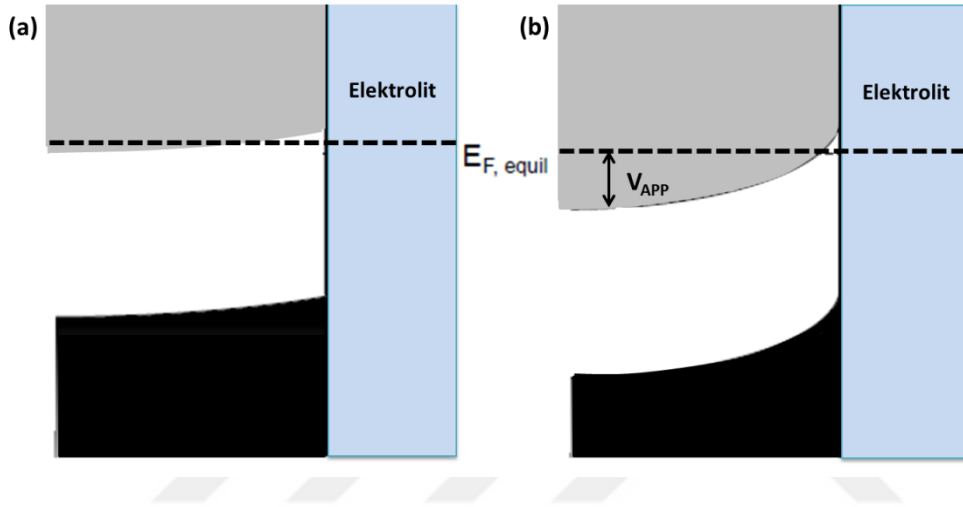
yükler elektrik alan sayesinde birbirlerinden ayrılırken, uzay yük bölgesi dışındaki bölgeler için bu durum difüzyon ile sağlanmaktadır. Malzeme içerisinde oluşturulan elektron-boşluk çiftler etkin bir difüzyon bölgesinde (L_D) rahatlıkla yeniden birleşmeden yüzeye ve metal arka kontağa gidebilmektedirler. Difüzyon bölgesi ve uzay yük bölgesi dışında kalan bölgeler için ($W+L_D$) ise elektron-boşluk çiftlerinin birbirleri ile birleşmesi söz konusudur (Şekil 1.9). Bu söylemlerden çıkarılacak sonuç yarıiletken fotoelektrotun toplam çevrim verimi sadece ışığın soğurulma derinliğine ($1/\gamma$) bağlı değil ayrıca yüklerin etkili şekilde hareket edebildiği derinliğe de bağlıdır.



Şekil 1.9 Uzay yük bölgesindeki yükün hareketi

Yarıiletken malzemenin elektrolit ile temas ettiği noktadaki iletkenlik ve valans bantları enerji seviyeleri belirli bir enerjide sabit kalmaktadırlar ve uygulanan dış potansiyelden etkilenmemektedir. Buna karşın yarıiletken malzemenin iç bölgelerine doğru görülen bant bükülmesi uygulanan potansiyele bağımlılık göstermektedir (Şekil 1.10). n-tipi iletkenlik gösteren bir yarıiletken fotoelektrotta düz bant potansiyeline göre daha negatif potansiyellerin uygulanması durumunda denge durumuna göre daha fazla yük uzay yük bölgesinde oluşmaktadır (Şekil 1.10 (b)). Bu bölgede negatif potansiyel bant bükülmesinin yukarı doğru eğilmesini sağlar. P-tipi iletkenliğe sahip bir malzeme ise n-tipi yarıiletken malzemenin tam tersi durum geçerlidir.

Yarıiletken fotoelektrotun uygulanan potansiyel ile bant bükülmelerinde değişim dışında aynı zamanda Fermi seviyesinin değişimi de söz konusudur. Uygulanan potansiyel ile birlikte malzemenin Fermi seviyesi denge pozisyonundan $V_{uygulanan} - V_{denge}$ kadar yer değiştirmektedir. Bu değişim ile birlikte aydınlanma altında üretilen elektron veya boşluklar bant bükülmesine bağlı olarak daha etkili bir şekilde arayüze gitmekte ve çevrim verimlerini arttırmaktadırlar.



Şekil 1.10 n-tipi bir yarıiletken malzemede (a) Voltaj uygulanmamış deplasyon bölgesi, (b) Voltaj uygulanmış deplasyon bölgesi

Helmholtz potansiyeli, V_H , ise dışardan uygulanan voltajdan etkilenmemektedir. Helmholtz potansiyelini etkileyen faktörlerin başında elektrolitin pH değeri gelmektedir. Çünkü pH değerine bağlı olarak yarıiletken yüzeyde Helmholtz tabakasını oluşturan H^+ veya OH^- iyon miktarları değişecektir. Helmholtz potansiyelinin pH değeri ile değişimi;

$$V_H(\text{voltaj}) = 0,059 \times (\text{pH}_{PZZP} - \text{pH}) \quad (1.7)$$

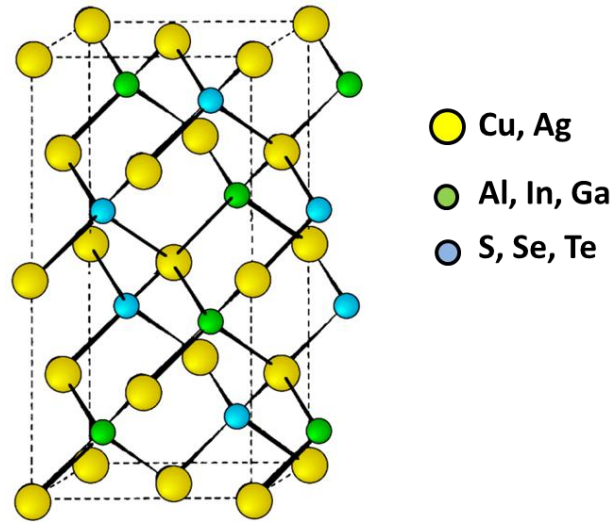
Bu formülde pH_{PZZP} sıfır zeta potansiyeli temsil etmektedir. Bu değerde yarıiletken yüzeyinde hiçbir yük bulunmamaktadır.

Tez çalışmaları kapsamında bakır tabanlı kalkopirit filmlerin fotoelektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu doğrultuda Bölüm 1.4 kalkopirit yarıiletken malzemelerin temel özelliklerinin özetlenmesine ayrılmıştır.

hangisinin daha yoğunlukta olacağı sistemdeki hata enerji seviyelerinden belirlenmektedir. Bakır tabanlı birçok yarıiletkendeki en çok karşılaşılan temel noktasal kusur kristal yapı içerisindeki bakır boşluğudur (V_{Cu}). Bu sebepten dolayı birçok bakır tabanlı kalkopirit yarıiletken malzeme p-tipi elektriksel iletkenlik göstermektedir. Ancak diğer elementlerin yapıdaki konsantrasyonunun değişmesi ile iletkenlik türünde değişmesi muhtemel bir durumdur.

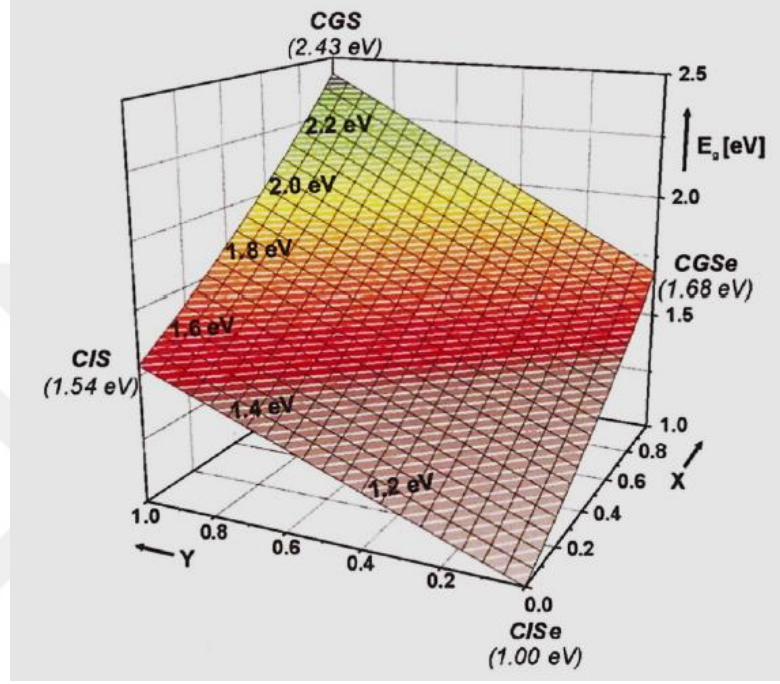
Çizelge 1.2 Kalkopirit yarıiletkenlerin yasak bölge bant aralıkları

Bileşik	Yasak Bölge Bant Aralığı (eV)
CuGaS ₂	2,49
CuGaSe ₂	1,68
CuGaTe ₂	1,18-1,40
CuInS ₂	1,5
CuInSe ₂	1,04
CuInTe ₂	0,96-1,06
AgGaS ₂	2,69
AgGaSe ₂	1,83
AgGaTe ₂	1,1-1,36



Şekil 1.11 Kalkopirit yapıların kristal yapısı

Çeşitli yöntemler ile üretilen bu kalkopirit yarıiletkenlerin yasak bölge bant aralıkları içerikleri elementler ve bu elementlerin konsantrasyonları ile değişmektedir. Bu özelliği ile bant yapıları ve yasak bölge bant aralıkları kontrol edilebilmektedir (Şekil 1.12). Böylece daha dar yasak bölge bant aralığına sahip kalkopirit malzemeler üretilmekte ve aydınlatma altında birçok fotonu kolaylıkla soğurup elektron-boşluk yükleri oluşturabilmektedirler.



Şekil 1.12 Kalkopirit yarıiletkenlerde elemental kompozisyon-yasak bölge bant aralığının değişim şeması (Bär ve diğ., 2004)

Şekil 1.12’de görüldüğü üzere $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ kalkopirit yapısındaki $\text{In}/(\text{In}+\text{Ga})$ ve $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})$ element miktarları değiştirilerek 1-2,5 eV yasak bölge bant aralıkları kolaylıkla elde edilebilmektedir(Bär ve diğ., 2004).

Düşük yasak bölge bant aralıklarının yanında ayrıca bu kalkopirit bileşikler direkt yasak bölge bant aralığına ve yüksek soğurma katsayılarına sahiptir. Bu sayede 1 mikrometre kalınlığına kadar ince filmler kullanılabilmekte ve malzeme maliyeti açısından avantaj sağlamaktadır.

1.5 Kalkopirit Malzemelerin Fotoelektrokimyasal Güneş Pillerinde Kullanımı

Çizelge 1.2’de görüldüğü üzere çoğu kalkopirit malzeme oldukça dar yasak bölge bant aralığına sahiptir. Bu yüzden birçok yarıiletken malzeme içerisinde yüksek

soğurma katsayıları ve çevrim verimleri açısından büyük avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca birçok kalkopirit yarıiletken malzemenin iletkenlik bant enerji seviyesinin $2H^+/H_2$ enerji seviyesinden standart hidrojen elektrota göre daha negatif enerji seviyesinde bulunması bu tepkimenin kendiliğinden olacağını göstergesidir. Çoğu kalkopirit yarıiletkenin valans enerji seviyesi H_2O/O_2 enerji seviyesinin üstündedir. Bu sebepten dolayı kalkopirit malzemelerin suyun yükseltgenme tepkimesini gerçekleştiremeyeceği öngörülmektedir (Şekil 1.6).

Bakır tabanlı yarıiletkenlerin fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanılması için aydınlanma altında yüksek akım yoğunluklarına (J_A) ve elektrolit içerisinde uzun süreli dayanıma sahip olması gerekmektedir. Günümüze kadar kalkopiritlerin fotoelektrokimyasal güneş pili performanslarına ilişkin gelişmeler kayda değerdir. Hidrojen çevrim verimlerinin % 8,5 ulaşması ve 20 güne kadar bozulmadan dayanması gözlemlenmiştir (Zhang ve diğ., 2015).

Birçok kalkopirit yarıiletken malzeme içerisinde $Cu(In,Ga)S_2$ bileşiği kadar en çok kalkopirit yarıiletken biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Güneş pillerinde % 20' ye ulaşan verimleri ve yasak bölge bant aralığının elementel kompozisyon ile 1-1,7 eV arasında ayarlanabilmesi bu dörtlü bileşiğin fotoelektrokimyasal güneş pilleri kullanımı için uygun bir aday haline getirmiştir. Valderrama ve diğ. literatürde $Cu(In,Ga)S_2$ yarıiletkenin aydınlanma altında akım yoğunluğunu ve fotoelektrot dayanımını inceleyen ilk grup olmuşlardır. Oluşturulan fotoelektrotun aydınlık koşullarda karanlık koşullara göre 100 kat gibi yüksek bir değerde hidrojen üretildiği rapor edilmiştir. Ancak bu çalışmada kimyasal kompozisyonun büyük oranda değişmemesine rağmen uzun süreli ölçümlerin sonunda $Cu(In,Ga)S_2$ ince filminin yüzeyinde morfolojik değişimler gözlemlenmiştir (Valderrama ve diğ., 2004, Valderrama ve diğ., 2005). Marsen ve diğ., ise elektrik iletkenliği bakımından iyi bir aday olan molibden arka kontağı kullanarak $Cu(In,Ga)S_2$ ve $Cu(In,Ga)Se_2$ fotoelektrotları üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada fotoelektrokimyasal performans ölçümleri 0,5 derişime sahip sülfürik asit elektroliti içerisinde ölçülmüş ve 18-27 mA/cm^2 arasında değişen yüksek akım yoğunluklarına ulaşmışlardır (Marsen ve diğ., 2007). Bu çalışma temel olarak bakır tabanlı fotoelektrotların ikincil bir yarıiletkenle malzeme ile kaplanmasının ardından gösterdikleri akım yoğunlukları artışı göze çarpmaktadır.

p-tipi iletkenliğe sahip bu kalkopirit yapıların üzerine ikinci bir n-tipi yarıiletken malzeme kaplanarak yeni bir p-n eklemeye sahip olan çok katmanlı fotoelektrotlarda üretilebilmektedir. Oluşturulan bu eklemeye sayesinde aydınlanma altında oluşturulan yükler p-n eklemeye içerisindeki elektrik alanı altında daha iyi şekilde ayrılıp suyun parçalanma tepkimelerine katılabilmektedirler. Bu durumda çevrim verimim arttığı kolaylıkla gözlemlenebilmektedir. Verim artışının yanında ikincil yarıiletkenin elektrolit içerisindeki kararlılığına bağlı olarak oluşturulan fotoelektrotun kullanım ömürlerinde dikkate değer artışlarda gözlemlenebilmektedir (Marsen ve diğ., 2007).

Çevrim verimlerini p-n eklemeye oluşturarak artırmak gibi üçüncü bir verimi artırma yöntemi ise oluşturulan p-n yapıya sahip fotoelektrot üzerine katalitik özelliği yüksek olan başka bir malzeme ile kaplamaktır (Zhang ve diğ., 2015). p-n eklemeye oluşturularak etkili biçimde ayrılan yükler yüzeye kaplanan katalistin etkisi ile tepkimelere girmek için daha az enerji harcamaktadırlar. Bu sayede çevrim verimlerinin daha da arttığı gözlemlenmektedir. Bu konu ile ilgili yapılan çalışmalarda Jacobsson ve diğ. tarafından CIGS yarıiletkeninden oluşturulmuş bir fotoelektrotu ilk olarak n-tipi iletkenliğe sahip başka bir yarıiletkenle sonrasında ise başka bir katalist ile kaplamışlardır. Oluşturulan elektrot ile 6 mA/cm^2 akım yoğunluğu elde etmişlerdir. Ancak kullanılan elektrotun su içerisindeki ölçümlerinde fotokatotun dayanımının ciddi bir şekilde azaldığı gözlemlenmiştir (Jacobsson ve diğ., 2013). Domen ve diğ., gerçekleştirdiği bir başka çalışmada ise daha önceki çalışmada oluşturdukları CIGS/CdS yapısının üzerine Mo/Ti/Pt filmi kaplanılmış ve oluşturulan fotoelektrotun fotoelektrokimyasal performansı incelenmiştir. Oluşturulan bu yapıda aydınlanma altındaki akım yoğunluğunda ciddi artışlar gözlemlenmiş ve 0,38 volt değerinde (V_{RHE}) % 8,5 gibi yüksek bir çevrim verimi elde edilmiştir. Burada Mo/Ti iletken tabakasının kullanılma sebepleri sırasıyla, oluşturulan Mo/Ti iletken tabakasının CIGS/CdS tabakasında aydınlanma altında oluşturulan yüklerin etkili bir şekilde arayüzeye iletimi ve Mo/Ti tabakasının Pt parçacıkları ile CIGS/CdS tabakasının daha iyi temas etmesini sağlamasıdır. Oluşturulan fotoelektrotun kademeli olarak bozunmasına rağmen aydınlanma altında 10 gün gibi uzun bir süre dayanımı önemli bir gelişme olarak literatüre geçmiştir (Domen ve diğ., 2015).

Literatürde kalkopirit fotoelektrotların fotoelektrokimyasal güneş pillerinde kullanımını konusunda ayrıca bu fotoelektrotlara uygun elektrolitler üzerinde de

çalışmalar yapılmıştır. Daha önceki bölümlerde de ele alındığı üzere kullanılan elektrolit ve pH değerlerine bağlı olarak elektrolitin Fermi seviyesi, Helmholtz ve Chapman tabaka kalınlıklarının değiştiliği bilinmektedir. Bu değişimlere bağlı olarak yarıiletken/elektrolit arayüzeyinde tepkime verimleri değişkenlik göstermektedir. Örneğin; Domen ve diğ., CIGS fotoelektrotlarının üzerinde gerçekleştirdikleri çalışmada 0,1 molar Na₂SO₄ solüsyonunda pH değerlerini değiştirerek en yüksek çevrim verimi elde etmek istemişlerdir. Bu çalışma sonucunda 0,1 molar Na₂SO₄ solüsyonunda en uygun pH değerinin 9,5 olduğu görülmüştür (Domen ve diğ., 2010).

Bakır tabanlı üretilen fotoelektrotların çevrim verimleri ve dayanımlarının yanında diğer önemli bir husus olarak bu elektrotların üretim maliyetleri önemli bir konudur. Farklı yöntemler kullanılarak oluşturulmak istenen fotoelektrotların fotoelektrokimyasal güneş pillerinin endüstriyel anlamda hayata geçebilmesi için bu sistemi oluşturan parça maliyetlerinin minimum seviyede olması gerekmektedir. Bunun için yüksek maliyetli CVD, PVD gibi vakum altında gerçekleştirilen üretim tekniklerine rakip olabilecek yeni üretim teknikleri geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin başında sprey piroliz, kimyasal banyo depolama, elektrokimyasal depozisyon vb. yöntemler gelmektedir. Mandati ve diğ., elektrokimyasal depozisyon yöntemi kullanarak CIGS fotoelektrot üretimini gerçekleştirmişlerdir. Yapılan bu çalışmada bakır, indiyum ve galyum elementleri sırasıyla iletken bir alttaş üzerine kaplanmış ve sonrasında sülfürleme işlemi ile CIGS ince filmi elde edilmiştir. Oluşturdukları bu fotoelektrotun fotoelektrokimyasal performansı incelendiğinde 0,4 volt (V_{SCE}) 0,8 mA/cm² gibi bir akım yoğunluğu elde etmişlerdir (Mandati ve diğ., 2015).

CIGS yarıiletken ince filmleri 1,2 eV gibi bir yasak bölge bant aralığına sahip olması ve yüksek akım yoğunlukları üretilmesine rağmen hidrojen iyonlarının indirgenmesi için her zaman dışarıdan ayrıca bir voltaj kaynağı gerekmektedir. Bunun temel sebebi olarak CIGS yarıiletkeninin valans bant enerji seviyesinin H⁺/H₂ enerji seviyesine yakın olmasıdır (Şekil 1.7). Bu sebepten dolayı CIGS yarıiletkeni yerine yasak bölge bant aralığı 1,65 eV olan ve valans enerji seviyesi H⁺/H₂'ye göre daha pozitif bir pozisyonda olan CuGaSe₂ yarıiletkeni düşünülmüştür. Marsen ve diğ., gerçekleştirdiği bu çalışmada vakum altında gerçekleştirdiği ikili buharlaşma tekniği ve sonrası sülfürleme işlemiyle CuGaSe₂ ince filmini üretmişlerdir. Üretilen fotoelektrottan 0,1 Watt/cm² aydınlatma şiddeti altında elde edilen akım yoğunluğu 13 mA/cm² civarındadır. Dayanım bakımından ise 4 saate varan değerler rapor edilmiştir (Marsen ve diğ., 2013).

Literatürde sıklık ile karşılaşılan diğer önemli bir bakır tabanlı kalkopirit yarıiletken ise bakır indiyum sülfürdür. Bu üçlü bileşik selenyum gibi zehirli element içermemesi sebebiyle uzun bir zaman boyunca güneş pillerinde soğurucu tabaka olarak kullanılmıştır (Sankir ve diğ., 2015). Aynı zamanda üretim tekniği bakımından ucuz yöntemlerle kolaylıkla üretilmesi yaygın kullanımı için önemli bir parametredir. CuInS₂ ile ilgili olarak ilk kez Ikeda ve diğ., bakır ve indiyum elementlerini elektrodpozisyon yöntemiyle kaplayıp ardından sülfürizasyon

işlemiyle CIS fotoelektrotu elde etmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen CIS elektrotunun hidrojen iyonlarını indirgeyebildiği fakat suyun yükseltgenemeyeceğini öne sürmüşlerdir. Çalışmaya ek olarak CIS yapısını CdS ve Pt parçacıkları ile kaplanmış ve çevrim veriminde % 20'ye varan değerler elde etmişlerdir(Ikeda ve diğ., 2011). CIS fotoelektrotlar ilgili gerçekleştirilen bir başka çalışmada Zhao ve diğ., CIS yarıiletkenini n-tipi CdS ve TiO₂ ile kaplamışlar ve aydınlatma altındaki akım yoğunluklarında artış gözlemlemişlerdir(Zhao ve diğ., 2014). Gratzel ve diğ., yaptıkları çalışmada ise Cu₂O yarıiletkeni sülfürizasyon ile CuInS₂ yarıiletkenine dönüştürülmüş ve fotoelektrokimyasal performansları incelenmiştir. CIS yapısının aydınlatma altındaki akım yoğunluklarının ve dayanıklılığının düşük olması sebebiyle sırasıyla CdS, AZO, TiO₂, Pt parçacıklar ile kaplanarak 3,5 mA/cm² gibi bir akım yoğunluğu ve dayanıklılık elde edilmiştir(Grätzel ve diğ., 2015).

Bakır tabanlı kalkopirit yarıiletken malzemelerde yapı içerisindeki katyon ve anyon miktarlarının değişmesi ile oluşturulan fotoelektrotun fizikokimyasal özellikleri ve fotoelektrokimyasal güneş pili performanslarının değişeceği literatürde verilmiştir. Başka üçlü kalkopirit yarıiletken olarak karşımıza çıkan CuGaSe₂ yarıiletkeni yapısındaki maksimum valans bant enerji seviyesi yapı içerisinde bulunan bakır atomlarının d orbitali ve selenyum atomlarının p orbitali tarafından oluşturulduğu için bakır elementinin yapıdaki yoğunluğuna bağlı olarak maksimum valans bant enerji seviyesi daha pozitif bir enerji seviyesine ulaşabilmektedir. Kim ve diğ., gerçekleştirdiği bir çalışmada CuGaSe₂ yarıiletken içerisindeki Ga/Cu oranının değiştirilmesi ile akım yoğunluğu ve çevrim veriminin değişimi tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu oranın değişmesi ile birlikte akım yoğunluklarında ciddi değişimler gözlemlenmiştir(Kim ve diğ., 2012).

Fiziksel buhar depolama yöntemiyle üretilen CuInS₂ yarıiletken malzemesinde In/(In+Cu) oranının fotoelektrokimyasal hücre performansına olan etkisini konu alan

Kong-Wei ve diğ., çalışmasında bu orana bağlı olarak üretilen fotoelektrotun $\text{In}/(\text{In}+\text{Cu})$ oranına bağlı olarak fotoanot ve fotokatot üretilebileceği gösterilmiştir. Bu çalışmada ayrıca bu oranla beraberinde değişen yasak bölge bant aralığı, tane boyutu toplam yük yoğununda değişimler incelenmiş ve fotoelektrokimyasal hücrelere olan etkisi irdelenmiştir(Cheng ve diğ., 2013).

Tez kapsamında maliyet etkin katlama tekniği olan spreyl piroliz yöntemi kullanılarak CuInS_2 fotoelektrotlar üretilmiştir. CuInS_2 yarıiletkeninin yüksek soğurma katsayısı, kimyasal dayanıklılığı ve selenyum gibi zehirli elementler içermeyişi çalışmanın temel motivasyonunu oluşturmuştur. Ayrıca literatür incelendiğinde birçok kalkopirit yarıiletkenin p-tipi iletkenliğe sahip oluşu ile fotokatot olarak kullanıldığı görülmüştür. Tez kapsamında üretilen CuInS_2 ince filmlerinin n-tipi iletkenliğe sahip olduğu ve bu sayede literatürde oldukça nadir görülen kalkopirit fotoanot üretimi gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmaları boyunca bakır indiyum sülfür ince filmlerin stokiometri çalışması ile yapı içerisindeki elementel kompozisyon ile verim değişimleri ve CIS ince film kalınlıklarının fotoelektrokimyasal performansları incelenmiştir. Literatürde daha önce çalışılmamış olan bakır indiyum sülfür ince filmlerinin galyum ve çinko katkısı ile fotoelektrokimyasal güneş pili performansları rapor edilmiştir. Ayrıca üretilen CIS elektrotlara ikinci tavlama işlemi ve spreyl piroliz metodu ile ikinci film ile kaplanmış fotoelektrokimyasal performansları incelenmiştir.

2. FARKLI STOKİYOMETRİLERDE ÜRETİLEN BAKIR İNDİYUM SÜLFÜR İNCE FİMLERİNİN FOTOELEKTROKİMYASAL PERFORMANSLARI

2.1 Giriş

Bakır indiyum sülfür yarıiletken malzemesi geçmişten günümüze kadar dar yasak bölge bant aralığı, yüksek soğurma katsayıları ve yüksek iletkenlikleri ile güneş pillerinde sıklıkla kullanılmış ve yüksek verimler elde edilmiştir. Ayrıca maliyet etkin kimyasal yöntemler ile kolaylıkla üretilebilmesi birçok araştırma grubunun bu malzemeler üzerinde çalışmasını sağlamıştır.(Sankir ve diğ., 2015). Kalkopirit malzemelerin güneş pillerinde gösterdikleri yüksek performans nedeniyle araştırma grupları bu malzemelerin fotoelektrokimyasal güneş pillerinde kullanımı araştırmıştır(Tsuji ve diğ., 2004; Kudo ve diğ., 2002; Tsuji ve diğ., 2005; Kato ve diğ., 2015) . Özellikle yasak bölge bant aralığının elementel kompozisyon ile ışık spektrasında görünür bölgeden kızılötesi bölgeye kadar değiştirilebilmesi yüksek çevrim verimleri elde etme açısından büyük avantajlar sağlamaktadır.

Literatür araştırmalarımızın sonucunda sprej piroliz metodu ile üretilen $CuInS_2$ fotoelektrotlarının stokiyometri çalışmasına rastlanmamıştır. Bu çalışma ile birlikte ilk defa sprej piroliz yöntemi ile üretilen $CuInS_2$ yarıiletkeninde stokiyometri değişiminin fotoelektrokimyasal güneş pili performansı etkisi incelenmiştir. Ayrıca ardışık yapılan aydınlık ve karanlık koşullardaki ölçümler ile akım yoğunlukları ve yüzey elementel analizi incelenmesi yapılarak ölçüm öncesi ve sonrası kıyaslama yapılmıştır.

Çözelti tabanlı üretim tekniği olan sprej piroliz metodu önceden ısıtılmış alttaş malzemesinin üzerine belirli hız, taşıyıcı gaz ve derişimde çözelti gönderilip ince film veya toz üretimi için kullanılan yöntemlerden bir tanesidir (Sankir ve diğ., 2015(b)) . Birçok ince film üretim tekniğinin yanında kolay uygulanabilirliği, maliyet etkin oluşuyla dikkat çekmektedir. Uygun çözelti ve sıcaklık aralığı belirlendiğinde birçok iyonik yapı

yarıiletken kolaylıkla üretilebilmektedir. Ayrıca kullanılan alttaşlar polimerlerden camlara kadar değişebilmektedir. Sprey piroliz metodu ile yüksek yoğunluklu, gözenekli ince filmler ve farklı kompozisyona sahip tozlar üretilebilmektedir. Sprey piroliz metodu geçmişten günümüze cam endüstrisi ve güneş pili üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır (Mochel, 1964).

Tipik bir sprej piroliz sistemi püskürtücü başlık, ön çözelti, alttaş ısıtıcısı parçalarından oluşmaktadır. Bu parçaların içerisinde püskürtücü başlık olarak; hava üfleme, ultrasonik ve elektrostatik başlıklar kullanılmaktadır (Balkenende ve diğ., 1996, Arya ve diğ., 1990, Chen ve diğ., 1996) .

İlk olarak sprej piroliz metodu Chamberlin ve Skarman tarafından çalışmıştır (Chamberlin ve Skarman, 1966). Daha sonra Mooney ve Radding CdS ince film üretimi üzerine çalışmış (Mooney ve diğ., 1982), Albin ve Risbud ise optoelektronik cihazlar için sprej piroliz parametrelerini optimize etmişlerdir (Albin ve Risbud, 1987). Pamplin sprej piroliz yöntemi ile üretilen güneş pillerinin incelemesini yapmıştır (Pamplin, 1979).

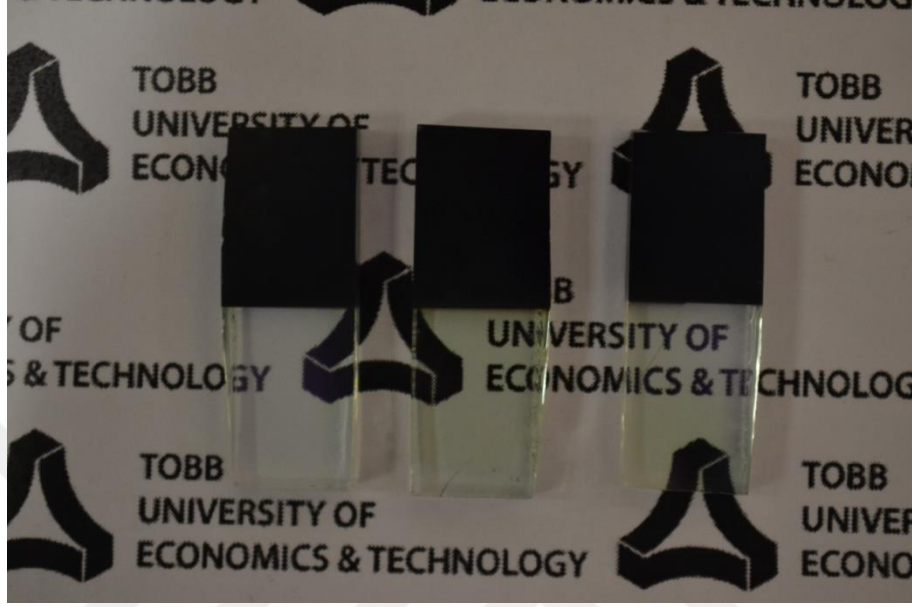
Sprej piroliz metodunda önemli parametreler arasında sıcaklık ve ön çözelti yer almaktadır. Sprej piroliz metodu ile diğ er üretim tekniklerine kıyasla daha düşük sıcaklıklarda (150-400 °C) üretim yapılabilmesi farklı alttaşlar (polimerler gibi) kullanımını olanak sağlar. Bu düşük sıcaklık sayesinde cam alttaşlardan polimer alttaşlara kadar birçok farklı alttaş kolaylıkla kaplanabilmektedir.

Tüm bunların yanı sıra sprej piroliz yönteminde kaplanmak istenen malzemenin kolaylıkla katkılanması ve çözeltinin kolaylıkla hazırlanabilmesi, bu metodu endüstriyel anlamda cazip kılmaktadır. Kaplanılması düşünülen malzeme için çözücü ve kimyasal çeşitliliği ise bir diğ er avantaj olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.2 Deneysel Yöntemler

Tez kapsamında CuInS₂ ince filmlerinin üretiminde Sonotek ultrasonik sprej piroliz cihazı kullanılmıştır. Farklı stokiyo metrilere üretilen CuInS₂ ince filmleri 1cm x 1cm ITO alttaş malzemesi üzerine kaplanmıştır (Resim 1). Sprej piroliz yöntemi için hazırlanan ön çözeltide bakır, indiyum ve sülfür kaynağı olarak sırasıyla CuCl₂ (Sigma-Aldrich), InCl₃ (Across Organics) ve NH₂CSNH₂ (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. CuCl₂ (Sigma-Aldrich), InCl₃ (Across Organics) ve NH₂CSNH₂

(Sigma-Aldrich) sırasıyla saf su içerisinde sırasıyla çözdürülmüş ve organometalik çözelti elde edilmiştir. Elde edilen çözeltinin homojenliği için 5 dakika manyetik ve 5 dakika ultrasonik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Sprey piroliz kaplama parametreleri Çizelge 2.1’ de verilmiştir.



Resim 1: ITO altaşlar üzerine üretilen CuInS₂ ince filmleri

Çizelge 2.1 Sprey piroliz yöntemi ile kaplanan CuInS₂ ince filmlerinin kaplama parametreleri

Kaplama Parametresi	Değer
Isıtıcı Plaka Sıcaklığı	300 °C
Çözelti Besleme Debisi	2 ml/dk
Çözücü	Saf Su
Taşıyıcı Gaz Basıncı	4 MPa
Paso Sayısı	48
Başlık Frekansı	120 kHz

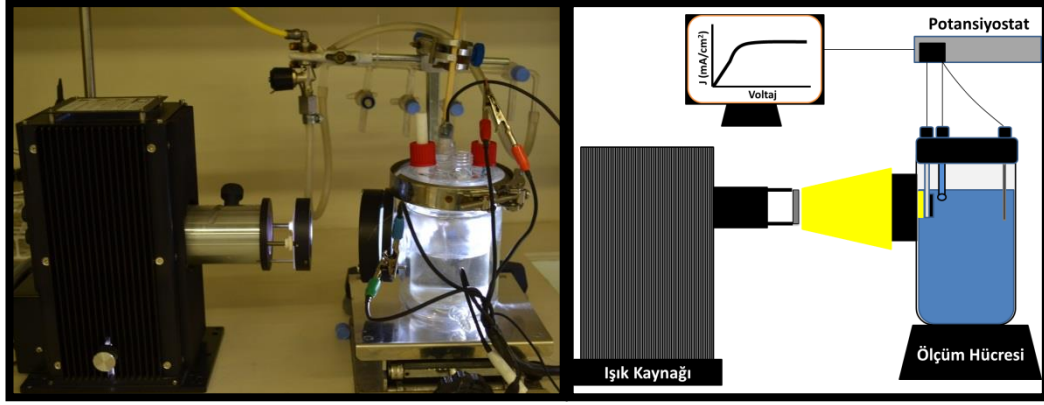
CuInS₂ ince film stokiyometrisinin fotoelektrokimyasal hücreler etkisini incelemek adına dört farklı stokiyometri üzerine çalışılmıştır. Stokiyometrilere saf su içerisindeki indiyum ve sülfür derişimleri değiştirilerek elde edilmiştir. Burada amaç bakır, indiyum ve sülfür oranlarına bağlı farklı stokiyometrilere filmler elde etmektir. Sprey piroliz yöntemi için hazırlanan ön çözeltideki bakır, indiyum ve sülfür derişimleri Çizelge 2.2’de belirtilmiştir.

Çizelge 2.2 Saf su içerisindeki bakır, indiyum ve sülfür derişimleri

Örnek	Cu(mM)	In(mM)	S(mM)	Cu/In	S/Cu	S/(Cu+In)
STO 1	9,4	7,8	16	1,2	1,7	0,93
STO 2	9,4	7,8	47	1,2	5	2,73
STO 3	9,4	4,9	16	1,9	1,7	1,12
STO 4	9,4	4,5	16	2,1	1,7	1,15

Kaplama sonunda elde edilen filmlerin yüzey morfoloji görüntülemeleri FEI, Quanta 200 FEG SEM mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Filmlerin elementel kompozisyonları SEM cihazına entegre edilmiş olan EDS detektörü ile saptanmıştır. Kristal yapı ve faz analizi için ise Panalytical X'pert Pro MPD XRD ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$) cihazına başvurulmuştur. Optik analizler 250-1100 nm dalga aralığı tarama yapabilen Perkin-Elmer Lambda 45 UV-VIS spektrofotometresi ile yapılmıştır. Sprey piroliz işlemi ile üretilen fotoelektrotların fotoelektrokimyasal performansı geleneksel üçlü elektrot sistemi ile yapılmıştır. Elektrolit olarak 0,05 molar Na_2S ve 0,95 molar Na_2SO_3 çözeltisi kullanılmıştır.

Elektrot bağlantıları bakır tellerin indiyum kalay oksit üzerine gümüş pasta ile sağlanmıştır. Gümüş kontak ve arka kontaklar epoksi reçine yardımıyla izole edilmiştir. Elde edilen fotoelektrotların farklı voltaj değerleri altındaki akım yoğunluklarının incelenmesi Ag/AgCl referans elektrota göre Gamry 750 Potansiyostat/Galvanostat/ZRA sistemi ile gerçekleştirilmiştir. 2 cm^2 'lik alana sahip platin plaka karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Fotoelektrot ile platin karşıt elektrot arası mesafesi 1 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Akım-voltaj ölçümlerinden önce hazırlanan elektrolit 10 dakika azot ile temizlenmiş ve içerisindeki hava elimine edilmiştir. Oluşturulan bakır indiyum sülfür fotoelektrotlarının aydınlanma altındaki ölçümleri 150 W Ksenon Lamba (Lot Oriol) ışık kaynağı ile gerçekleştirilmiştir. Aydınlık ölçümlerinde sisteme uygulanan ışık yoğunluğu $0,35 \text{ W/cm}^2$ olarak ayarlanmıştır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Aydınlık altındaki fotoelektrokimyasal ölçümü

2.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma

Sprey piroliz işlemi ile elde edilen örneklerin EDS elementel kompozisyonları Çizelge 2.3’de verilmiştir. Elde edilen elementel kompozisyon değeri göz önüne alındığında CuInS_2 ince filmlerinin başta karbon olmak üzere klor ve oksijen elementleri içerdikleri görülmektedir. Burada karbon ve klor elementlerinin kaynağı ince filmleri elde etmek için kullanılan ön çözeltideki kimyasallardan kaynaklanmaktadır. Oksijen ise atmosferik koşullarda üretim yapılmasından kaynaklanmaktadır (Sankir ve diğ., 2015(a)). Elde edilen EDS değerleri ışığında filmlerin tümünün hedeflendiği üzere bakır zengini olduğu görülmüştür. Fazla bakırın, filmlerin kristal özelliklerini olumlu yönde etkilediğini ve ayrıca yüzeye tutunmasında artan bakır ile iyileştiği bilinmektedir (Sankir ve diğ., 2015(b)).

Çizelge 2.3 Farklı stokiyometrilere üretilen ince filmlerin EDS sonucu elementel yüzdeleri

Örnek	Cl	C	O	Cu	In	S	Cu/In	S/Cu	S/(Cu+In)
STO 1	12	21,44	7,71	26,90	11,33	31,62	1,33	1,58	0,9
STO 2	8,16	24,75	12,23	18,06	15,6	21,2	1,16	1,18	0,63
STO 3	0,94	22,47	4,33	28,51	11,62	32,15	2,5	1,13	0,8
STO 4	0,87	21,44	7,71	26,9	11,33	31,62	2,37	1,18	0,83

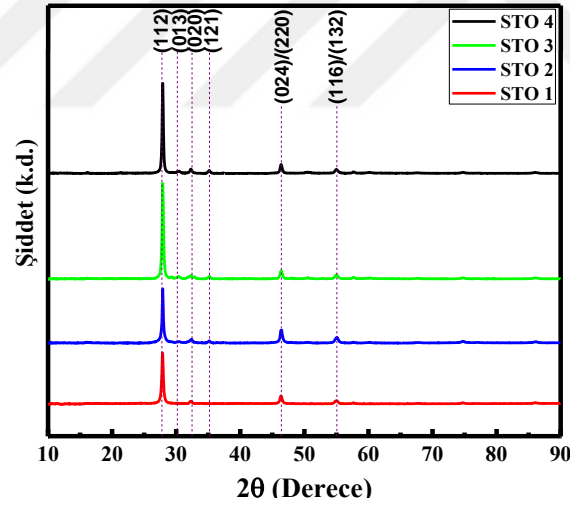
Çizelge 2.4’de sprej piroliz yöntemi ile üretilen örneklerde Cu/In oranı kontrol edilebildiği görülmektedir. Belirli bir miktarın üzerinde (STO 3 ve 4 örnekleri için) yapıya hedeflenenden daha fazla bakır bağlanabilmektedir. Filmler sülfür zengini olarak üretilmiş ancak yapıya $\text{S/Cu} = 1,6$ ’dan daha fazla sülfür konulamamıştır.

Sülfürün yüksek buhar basıncına sahip olmasından ötürü işlem sırasında yapıdan kolayca ayrılabilir. Sulfur has high vapor pressure, so it is easily removed during the process.

Çizelge 2.4 Ön çözeltide hedeflenen ve EDS sonucunda elde edilen Cu/In, S/Cu, S/(Cu+In) oranları

Örnek	Hedeflenen			Elde Edilen		
	Cu/In	S/Cu	S/(Cu+In)	Cu/In	S/Cu	S/(Cu+In)
STO 1	1,2	1,7	0,93	1,33	1,58	0,9
STO 2	1,2	5	2,73	1,16	1,18	0,63
STO 3	1,9	1,7	1,12	2,50	1,13	0,8
STO 4	2,1	1,7	1,15	2,37	1,18	0,83

Şekil 2.2’de spreylendirme yöntemi ile üretilen CuInS₂ ince filmlerin XRD spektraları verilmiştir. Tüm filmler tipik CuInS₂ kalkoprit kristal yapısına sahiptir. Baskın olarak (112) doğrultusunda kristallenme saptanmıştır. STO 3 ve 4 örneklerinde diğerlerinden farklı olarak (013) doğrultusunda kristallenme görülmüştür.



Şekil 2.2 Farklı stokiometrilere elde edilen CuInS₂ ince filmlerinin XRD grafiği. XRD’de görülen ana pikten Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan tane boyutları Çizelge 2.5’de verilmiştir. Stokiyometriden bağımsız olarak tüm filmlerin nanokristal olduğu ve kristalit boyutlarının yaklaşık olarak 23-35 nm aralığında değiştiği görülmüştür.

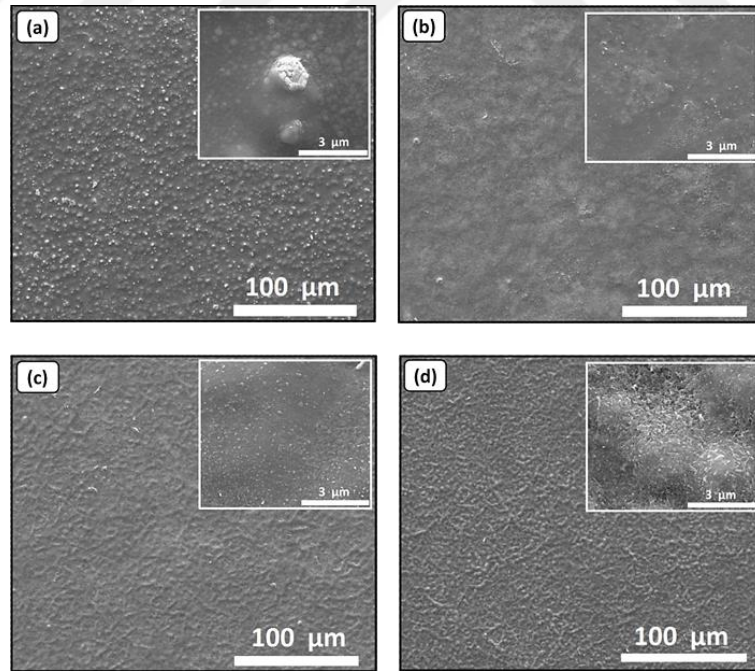
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.1)$$

Burada D ortalama kristalit boyutu, K şekil faktörü, λ X-ışını dalga boyu, β en yüksek pik şiddeti veren pikin yarı şiddetindeki genişliği, θ ise Bragg açısını tanımlamaktadır. K şekil faktörü tez boyunca 0,89 olarak kullanılmıştır.

Çizelge 2.5 Sprey piroliz yöntemiyle üretilen CuInS_2 filmlerin Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan tane boyutları

Örnek kodu	Kristalit boyutu (nm)
STO 1	23,799
STO 2	35,703
STO 3	23,802
STO 4	35,703

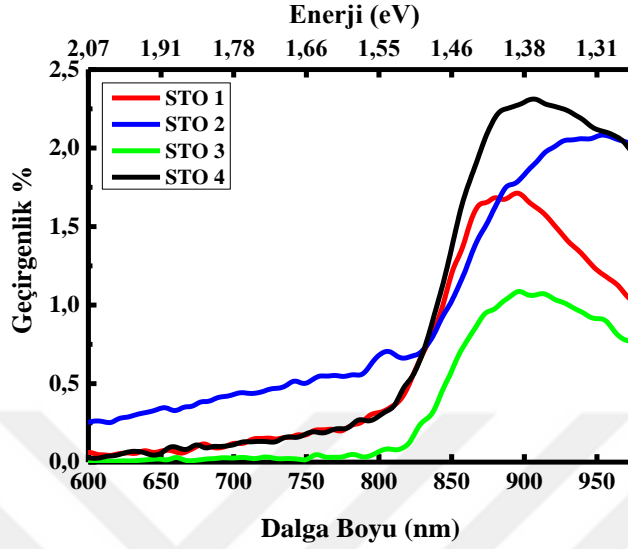
Şekil 2.3’de verilen SEM görüntülerinde sülfürce zengin filmlerin yüzeylerinde topak oluşumları meydana geldiği, bakırca zengin filmlerin yüzeylerinin ise daha düz olduğu saptanmıştır. Bu sonuç daha önceki çalışmalar ve literatür ile uyumludur (Aydın ve diğ., 2012). Sülfür elementinin CuInS_2 ince film yüzeyinde Cu_xS fazının oluşumunu tetiklediği ve bu fazın topak haline yüzey morfolojisinin değişmesine sebep olduğu bilinmektedir (Aydın ve diğ., 2012).



Şekil 2.3 (a) STO 1, (b) STO 2, (c) STO 3 ve (d) STO 4 ince filmlerinin yüzey morfoloji görüntüleri

Şekil 2.4’de görüldüğü üzere CuInS_2 ince filmlerinin ışık spektrasının görünür bölgesinde gelen ışığın büyük bir kısmını soğurduğu gözlemlenmiştir. Sprey piroliz

yöntemiyle üretilen CuInS₂ filmlerin maksimum geçirgenliği %2,3'tür. Bu sonuç aydınlanma altında daha fazla elektron-boşluk çiftinin üretilip, tepkimeye gireceğini göstermektedir.



Şekil 2.4 Üretilen filmlerin % geçirgenlik değerleri

Çizelge 2.6'da gösterildiği üzere UV-VIS analizinden elde edilen optik yasak bölge enerji aralıkları Cu/In oranının artması ile sistematik olarak azalmıştır . Filmlerde en yüksek 1,57 eV en düşük 1,52 eV değerleri sıra ile Cu/In oranı 1,16 ve 2,50 olan örnekler için elde edilmiştir.

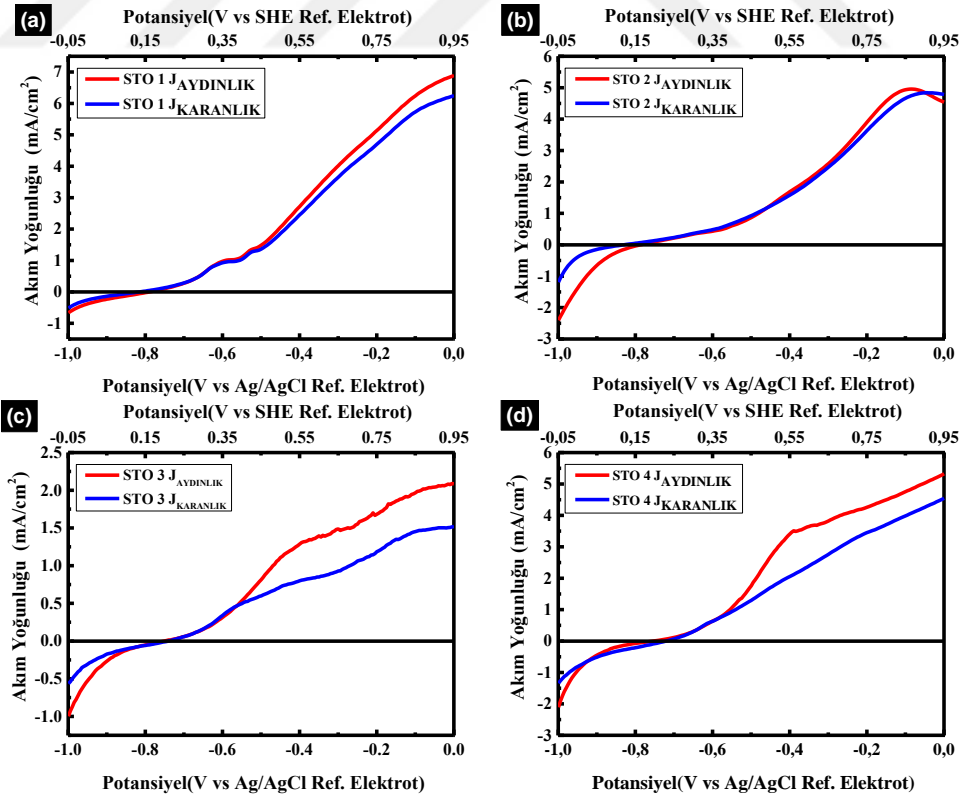
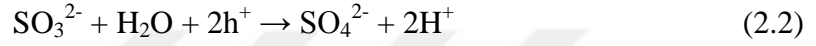
Çizelge 2.6 CuInS₂ ince filmlerinin Cu/In oranları ve yasak bölge bant aralıkları

Örnek	Cu/In	Yasak Bölge Bant Aralığı
STO 1	1,33	1,56
STO 2	1,16	1,57
STO 3	2,50	1,52
STO 4	2,37	1,54

Üretilen fotoelektrotların uygulanan voltaj altında akım yoğunlukları incelendiğinde ise CuInS₂ fotoelektrotların uygulanan ışık şiddetine farklı tepkiler verdikleri gözlemlenmiştir (Şekil 2.5). STO 1 örneğinde 0 volt değerinde aydınlık akım yoğunluğu 7 mA seviyesindeyken bu değer STO 2, STO 3 ve STO 4 örnekleri için sırasıyla 4 mA, 2 mA ve 5 mA'dir. Elde edilen sonuçların literatür ile karşılaştırıldığında aydınlık akım yoğunluklarının literatürde yapılan birçok

kalkopirit fotoelektrottan fazla olduğu görülmüştür (Kaneko ve diğ., 2015). Farklı stokiyometrilere üretilen CuInS_2 fotoelektrotların farklı akım yoğunlukları değerlerinde oldukları saptanmıştır.

Ölçümler sırasında gözlenen önemli bir durum ise akım yoğunluğu-voltaj ölçümlerinde karanlık koşullar altında da akım geçmesidir. Bu durum literatürde farklı gruplar tarafından kalkoprit yapılı yarıiletken fotoelektrotlar için daha önce raporlanmıştır (Djellal ve diğ., 2009). Karanlık akımın sebebi elektrolit çözeltisi içerisinde dış voltaj ile gerçekleşmesi mümkün olabilen bazı yan reaksiyonlardır. Sülfür ve sülfat elektrolit sebebiyle aşağıda verilen yan reaksiyonların gerçekleşmesi muhtemeldir;

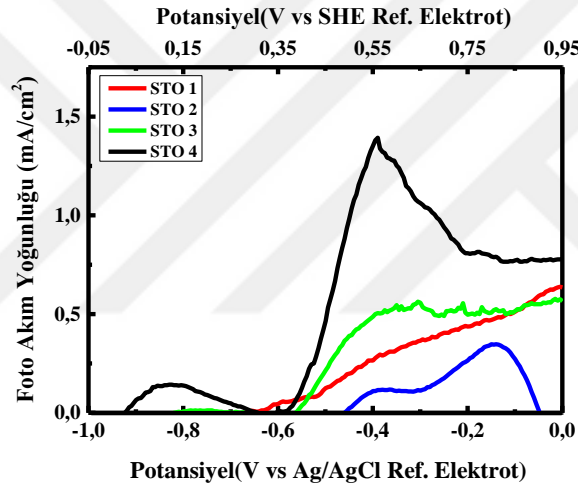


Şekil 2.5 Üretilen fotoelektrotların voltaj altındaki akım yoğunlukları

Karanlık ortamlarda sistemden akım elde edilmesinden ötürü foto etki ile akım yoğunluğunun nasıl etkilendiğini daha iyi anlamak için J_{foto} (fotoakım yoğunluğu) tanımlanmıştır. J_{foto} aşağıdaki gibi hesaplanmıştır;

$$J_{\text{foto}} = J_{\text{aydınlık}} - J_{\text{karanlık}} \quad (2.6)$$

Şekil 2.6’de görüldüğü üzere aydınlık ve karanlık altındaki akım yoğunluklarının birbirlerinden çıkarılarak elde edilen akım değerinin uygulanan voltaj değerine göre değişiklik gösterdiği gözlemlenmiştir. Yüksek Cu/In oranına sahip STO 3 ve STO 4 örneklerin fotoakım yoğunluklarının diğer örneklere göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu sonuç bakır elementinin fotoakım yoğunluğunu arttırdığı ve böylece aydınlanma altında daha fazla elektron-boşluk çifti üretilmesi ile suyun parçalanma tepkimesinin daha fazla olduğu yorumu yapılabilir.



Şekil 2.6 Farklı stokiyostrilerde üretilen bakır indiyum sülfür fotoelektrotların aydınlık ve karanlık altındaki akım yoğunlukları farkları

Şekil 2.7’de elde edilen voltaja bağımlı çevrim verimleri ‘ $\eta(\%)$ ’ gösterilmiştir. Verim değerleri iki farklı şekilde hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar fotoelektrotların aydınlık akım yoğunlukları ve aydınlık-karanlık akım yoğunlukları farkları kullanılarak yapılmıştır. Burada ki amaç filmde elde edilebilecek maksimum verim ve fotohassasiyet bakımından elde edilebilecek çevrim verimlerini görmektir;

$$\eta (\%) = \frac{(J_{\text{aydınlık}}) * (1,23 - V_{\text{uygulanan}}(SHE))}{P_{\text{uygulanan}}} * 100 \quad (2.7)$$

$$\eta_{\text{foto}} (\%) = \frac{(J_{\text{aydınlık}} - J_{\text{karanlık}}) * (1,23 - V_{\text{uygulanan}}(SHE))}{P_{\text{uygulanan}}} * 100 \quad (2.8)$$

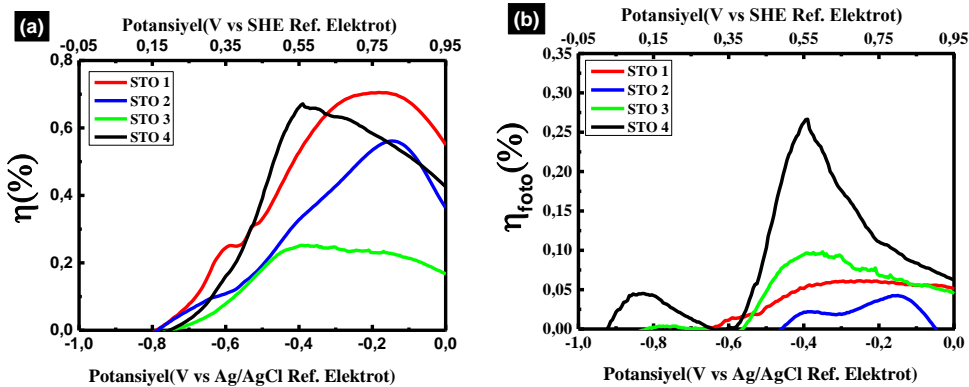
Bu formülde sırasıyla $J_{\text{Aydınlık}}-J_{\text{Karanlık}}$ aydınlık ve karanlık altındaki akım yoğunluk farkını, $V_{\text{uygulanan}}$ standart hidrojen elektrotu göre (SHE) ölçüm sırasında uygulanan voltaj değerini ve $P_{\text{uygulanan}}$ ise aydınlık altındaki ışığın gücünü simgelemektedir. Ölçümlerde Ag/AgCl referans elektrotu kullanılmıştır. Bu sebepten dolayı Ag/AgCl referans elektrotta uygulanan voltaj değeri standart hidrojen elektrotu çevrilmiştir;

$$V_{\text{uygulanan}}(\text{SHE})=V_{\text{Ag/AgCl}}+0,059\text{pH}+E^0_{\text{Ag/AgCl}} \quad (2.9)$$

Verilen bu formülde sırasıyla $V_{\text{Ag/AgCl}}$ Ag/AgCl referans elektrotu göre uygulanan voltajı ve $E^0_{\text{Ag/AgCl}}$ ise Ag/AgCl referans elektrotun standart hidrojen elektrotu göre voltaj farkını simgelemektedir. Ölçümler sırasında kullanılan 0,05 molar Na_2S ve 0,95 molar Na_2SO_3 pH değeri 12,5'tür.

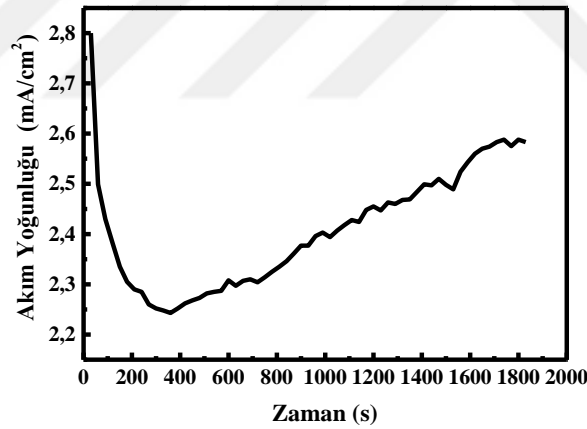
Şekil 2.7(a)'da fotoelektrotlardan elde edilen aydınlık akım yoğunluğu çevrim veriminde kullanılmış ve STO 1 örneği en yüksek verim değerlerini vermiştir.

Aydınlanma ile elde edilen hidrojen üretimini daha net görebilmek adına karanlık ve aydınlık koşullarda elde edilen akım yoğunluğu değerlerini çıkararak foto-akım yoğunluğu değeri oluşturulmuş ve foto çevrim verimi hesaplanmıştır (Şekil 2.7). Fotohassasiyet değerleri göz önüne alındığında en iyi sonuçları STO 4 (Cu/In=2,4, S/Cu=1,2, S/(Cu+In)=0,83) örneği vermiştir. Ancak artan potansiyel ile STO 1 (Cu/In=1,3, S/Cu=1,6, S/(Cu+In)=0,90) örneği de verim değerlerinin STO 4'ye yaklaştığı saptanmıştır. Ayrıca deney sırasında yapılan gözlemler sonucu STO 1 örneği pH=12,5 olan elektrolit solüsyonunda dayanımı daha iyi olduğu saptanmıştır. Başka bir deyişle STO 4 örneğinde ölçüm sonrası dökülmeler olduğu görülmüştür.



Şekil 2.7 Üretilen bakır indiyum sülfür fotoelektrotların (a) Aydınlık altındaki, (b) Foto çevrim verimleri

STO 1 örneğinin belirli volt değerinde akım yoğunluğundaki değişimi anlamak adına zamana karşı performansları incelenmiştir. Uzun süreli testlerde solar simülatör cihazının kullanımı uygun olmadığından ışık kaynağı olarak $0,15 \text{ W/cm}^2$ 'lik güce sahip olan Xenon lamba kullanılmıştır. Bu sebepten dolayı stabilizasyon testlerinde elde edilen akım yoğunluğu değerleri performans ölçümlerinden daha düşüktür. Şekil 2.8'de 3-elektrot konfigürasyonunda ve aynı elektrolit çözeltisiyle gerçekleştirilen stabilizasyon ölçümlerinin grafiği görülmektedir. Bu çalışmada Ag/AgCl referans elektrota göre 0V 'da ölçümler alınmıştır. Yaklaşık 150 s'de akım yoğunluğu hızlı bir şekilde düşmüş, daha sonrasında stabil kalmıştır. Başlangıçtaki düşüşün yarıiletken/elektrolit ara yüzeyinde hızlı bir şekilde meydana gelen tepkimelerden ortaya çıkan oksijen gazının yüzeyde birikip tepkime kinetiğini yavaşlatmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 200 saniye sonrasında ise bu kinetiğin belirli bir dengeye ulaştığı ve zaman içerisinde akım yoğunluğunun tekrar attığı gözlemlenmiştir. STO 1 örneğinde görülen akım yoğunluğundaki bu dalgalanmalar literatür ile uyumludur (Tang ve diğ., 2014)

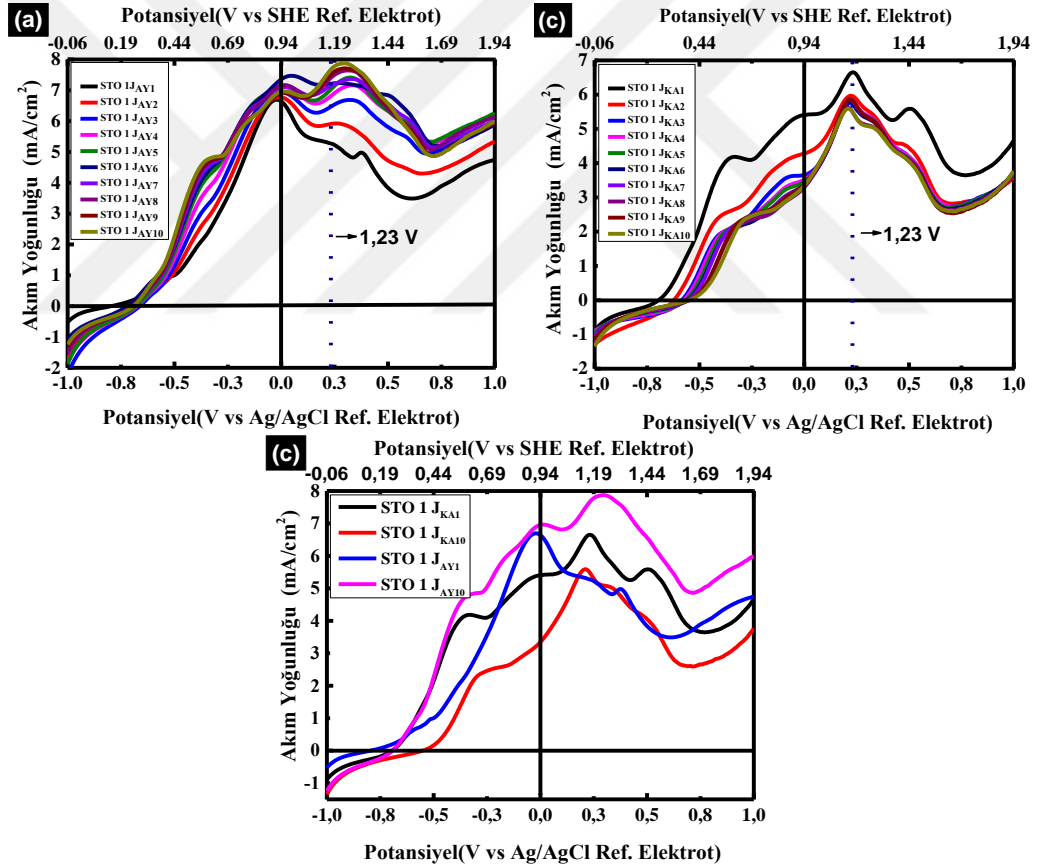


Şekil 2.8 Aydınlık altında STO 1 elektrotunun 0 volt değerinde (vs Ag/AgCl) zamana bağlı akım yoğunluğu değişimi

STO 4 örneğinde olduğu gibi STO 2 ve STO 3 örneklerinde de ölçüm sonrası dökülmeler gözlemlenmiştir. Bu sonuç S/Cu oranının(Çizelge 2.4) oluşturulan fotoelektrotların dayanımı anlamında önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. STO 1 örneğinin S/Cu oranının (1,58) diğer örneklere göre (1,13-1,18) yüksek olması ölçümler altında dayanımının artmasına sebep olmuştur. Fotoelektrot dayanımını ve ölçüm zaman içerisindeki değişimi anlamak adına art arda -1 ile 1 volt arası sırasıyla aydınlık ve karanlık altında ölçümler yapılmıştır.

Ölçüm sonuçları Şekil 2.9'da verilmiştir. STO 1 örneğinin karanlık akım yoğunluklarında belirli bir düşme görülmüş ve onuncu ölçüm sonunda ise akım yoğunluğunun sabitlendiği görülmüştür. Aydınlik akım yoğunluklarında ise ardışık ölçümler sonunda akım yoğunluğunda artma ve onuncu ölçüm sonunda sabitlenme gözlemlenmiştir. Aydınlik altındaki akım yoğunluğunun artması ve karanlık altındaki akım yoğunluğunun azalmasıyla üretilen CuInS_2 ince filminin fotohassasiyetinin yükseldiği gözlemlenmiştir(Şekil 2.9). Bu testlerde elektrolizin gerçekleştiği 1,23 V (SHE'e göre) değerinin üzerine çıkılmıştır. Bu voltaj değerinde hidrojen eldesi direkt dışarıdan uygulanan potansiyel ile gerçekleştirir, fotoçevrimin etkisi yoktur.

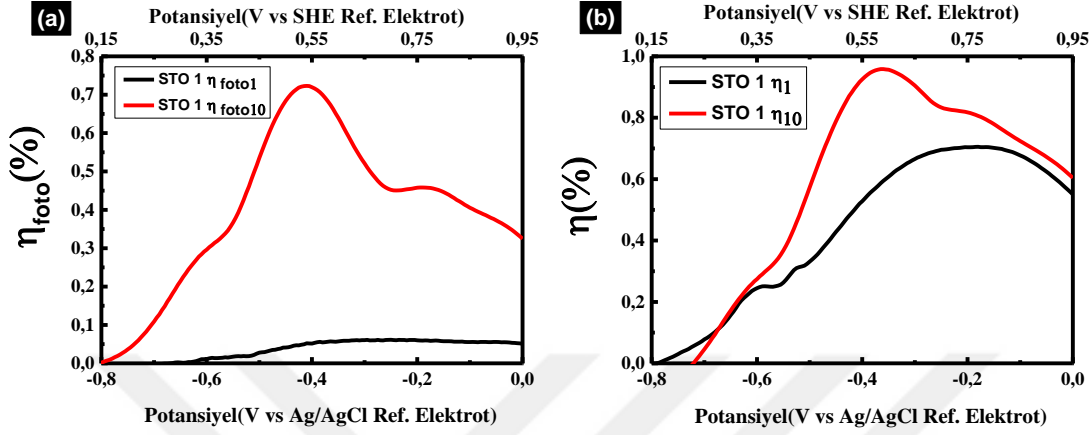
Ardışık ölçümlerde $V_{\text{Ag/AgCl}}=0$ V değerinde akım yoğunluğu artmakla birlikte daha etkin bir değişim $V_{\text{Ag/AgCl}}=0,3$ V civarında görülmüştür (Şekil 2.9(c)).



Şekil 2.9 STO 1 fotoelektrodunun (a) aydınlık altındaki akım yoğunlukları değişimi, (b) karanlık altındaki akım yoğunlukları değişimi, (c) aydınlık ve karanlık altında birinci ve onuncu akım yoğunlukları

Şekil 2.10'da STO1 örneğinin birinci ve onuncu ölçümleri sonunda elde edilen fotoçevrim ve çevrim verimleri verilmiştir. Örneğin ölçüm sayısının artması ile

birlikte % çevrim verimlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Birinci ölçüm sonunda fotoçevrim verimi % 0,06'iken bu değer onuncu ölçüm sonunda % 0,7'e kadar yükselmiştir. Çevrim verimlerinde ise birinci ölçüm sonunda elde edilen % 0,7 değeri onuncu ölçüm ile % 0,9'a ulaşmıştır.

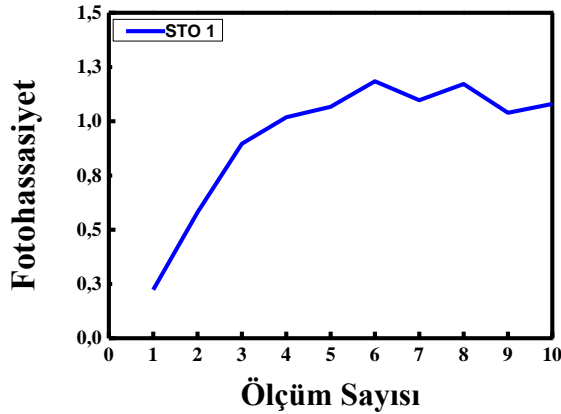


Şekil 2.10 (a) STO 1 örneğinin birinci ve onuncu foto çevrim verimleri, (b) STO 1 örneğinin birinci ve onuncu çevrim verimleri

Ölçümler boyunca ayrıca filmlerin 0 volt değerinde gösterdikleri ftohassasiyet değerleri not edilmiştir. Ftohassasiyet hesaplamaları için başvurulan denklem;

$$\text{Ftohassasiyet} = \frac{J_{\text{aydınlık}} - J_{\text{karanlık}}}{J_{\text{karanlık}}} \quad (2.8)$$

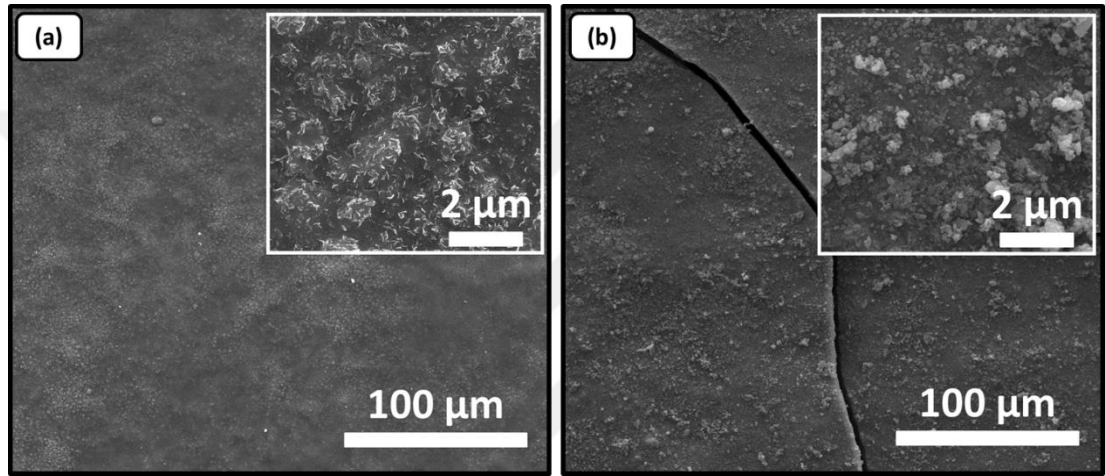
Ölçüm sayısının artmasıyla birlikte filmin göstermiş olduğu ftohassasiyet değerinin altıncı ölçüme kadar arttığı ve bu noktadan sonra ise dalgalanmalar göstererek azaldığı görülmüştür. Bunun temel sebebinin film içerisinde bulunan elementel değişimden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 2.11 Ardışık ölçümler sonucu değişen ftohassasiyet değerleri

Şekil 2.12’da STO 1 örneğinin ölçüm öncesi ve art arda alınan ölçümleri sonundaki taramalı elektron mikroskobu ile alınmış yüzey morfoloji görüntüleri görülmektedir. Görüntülerden anlaşılacağı üzere ölçüm öncesinde herhangi çatlakla rastlanılmamıştır

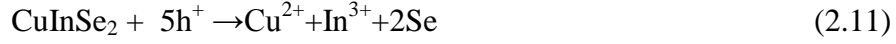
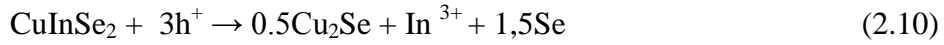
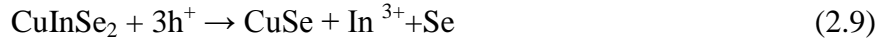
(Şekil 2.12(a)). Buna karşın ölçüm sonunda filmin bazı bölgelerinde çatlaklar görülmektedir (Şekil 2.12(b)). Ayrıca yüksek büyütmelemlerde görülen STO 1 yüzey topaklanmalarının ölçüm sonunda morfolojik açıdan değiştiği ve topak çaplarının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 2.12 (a) STO 1 fotoelektrodunun ölçüm öncesi SEM görüntüsü, (b) STO 1 fotoelektrodunun 10 aydınlık-10 karanlık ölçümü sonundaki SEM görüntüsü

Ölçüm öncesi ve sonrası EDS elementel analiz sonucu Çizelge 2.7’de verilmiştir. Bu sonuçların ışığında CuInS_2 içerisinde bakır, klor elementlerinin yüzeyde azalma görülmektedir. Diğer yandan filmde özellikle oksijen elementinin belirli bir oranda arttığı gözlemlenmiş ve bu artış filmlerin ölçüm esnasında oksitlendiğini işaret etmektedir. Cu/In oranının 1,38’den 1,16 değerine düştüğü, S/Cu oranının ise 0,96’den 1,08 değerine yükseldiği gözlemlenmiştir. Cu/In oranındaki düşüşün temel sebebinin yapı içerisinde bulunan indiyum atomlarının film içerisinden yüzeye gelerek birikmesi ve ardından çözünmesi olduğu düşünülmektedir. Elde edilen bu sonuç literatürde başka gruplar tarafından da gözlemlenmiştir. Djellal ve diğ., gerçekleştirdiği bir çalışmada CuInSe_2 fotoelektrotunun zaman içerisinde bozulduğunu gözlemlenmişlerdir. Bunun sebebi olarak aydınlanma altında üretilen pozitif yüke sahip boşlukların katı/sıvı arayüzeyinde CuInSe_2 ile tepkimeye girmesinden kaynaklandığını bulmuşlardır(Djellal ve diğ., 2009).

Aydınlanma altında gerçekleşen muhtemel tepkimeler sırasıyla;



Bu tepkimeler ile yapıdaki indiyumun iyon halinde yapıdan uzaklaşacağı muhtemeldir. Sprey piroliz ile üretilen CuInS_2 örneklerinde de aynı sorun görülebilmektedir. Çizelge 2.7'deki EDS verileri göz önüne alındığında ölçüm öncesi ve sonrasında indiyum elementinin yüzeyde ölçüm sonunda daha fazla olduğu görülmektedir. Uygulanan voltaj altında filmin derinliklerinden yüzeye difüze olan indiyum yüzeye gelip çözelti içerisine çözünmekte ve belirli bir süre sonra yüzeyde bakır zengini bölgeler bıraktığı tahmin edilmektedir.

Çizelge 2.7 STO 1 fotoelektrodunun ölçüm öncesi ve sonrası EDS elementel analizi

Örnek	Cl	C	O	Cu	In	S	Cu/In	S/Cu	S/(Cu+In)
Ölçüm öncesi	7,83	23,96	15,95	19,47	14,12	18,7	1,38	0,96	0,56
Ölçüm sonrası	0,45	19,21	28,51	17,72	15,23	19,12	1,16	1,08	0,58

3. SPREY PİROLİZ YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN BAKIR İNDİYUM SÜLFÜR İNCE FİLMLERİNDE KALINLIK ÇALIŞMASI

3.1 Giriş

Bir önceki bölümde sprej piroliz yöntemi ile üretilen STO 1 stokiyometrisine sahip CuInS_2 ince filminin bu bölümde farklı kalınlıklarda üretilmiş ve film kalınlığının fotoelektrokimyasal güneş pili üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bilindiği üzere farklı yöntemlerle üretilen yarıiletken malzemelerin kalınlıkları ışığın soğurulması ve elektron-boşluk çifti üretiminde önemli bir etkiye sahiptir. Özellikle güneş pillerinde kullanılan soğurucu tabakaların kalınlıklarının üzerine düşen ışığın olabildiğince soğurulup yük üretilmesi istenmektedir. Bu yüzden soğurucu tabakaların kalınlıklarının belirli bir kalınlıkta olması gerekmektedir.

Fotoelektrokimyasal hücrelerde güneş pilleri gibi fotoelektrot üzerine düşen ışığın maksimum seviyede soğurulması ve aydınlanma altında oluşturulan yükleri yüksek verim ile suyun indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerine girmesi istenmektedir. Bu sebeple fotoelektrotları oluşturan ince filmlerin belirli bir kalınlıkta olması gerekmektedir.

Literatürde bu konu ile ilgili çok az çalışma yapılmış olması bu çalışmanın motivasyonunu arttırmıştır. Tang ve diğ., yapmış oldukları çalışmada CuInS_2 ince film elektrodpozisyon yöntemiyle farklı süreler ile FTO alttaş yüzeyine farklı kalınlıklarda kaplanmıştır. Elde edilen CuInS_2 örneklerin akım yoğunluğu voltaj değerleri incelendiğinde artan kalınlığın belirli bir seviyeye kadar akım yoğunluğuna olumlu etki yaptığı görülmüştür(Tang ve diğ., 2014). Bu sayede fotohassasiyet artmış ve ölçüm sonunda elde edilen hidrojen miktarında artış gözlemlenmiştir.

3.2. Deneysel Yöntemler

Sprey piroliz yöntemiyle indiyum kalay oksit alttaş üzerine üretilen CuInS_2 ince filmlerinin sprej piroliz işleminde uygulanan paso sayıları değiştirilerek farklı kalınlıklarda CuInS_2 ince filmleri elde edilmiştir.

Sprej piroliz kaplama işlemi için hazırlanan ön çözeltide sırasıyla bakır, indiyum ve sülfür kaynağı olarak CuCl_2 (Sigma-Aldrich), InCl_3 (Across Organics) ve NH_2CSNH_2 (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Ön çözelti sırasıyla 5 dakika manyetik ve 5 dakika ultrasonik karıştırıcı ile karıştırılarak homojen bir çözelti elde edilmiştir. Aseton ve alkonoks ile temizlenen indiyum kalay oksit (ITO) kaplı camlar kaplama sırasında alttaş olarak kullanılmıştır. Bir önceki bölümde STO 1 ince filmini elde etmek için kullanılan 9,4 mM Cu, 7,8 mM In ve 16 mM S ön çözeltisi bu bölümde kalınlık çalışması için ön çözelti olarak kullanılmıştır.

Farklı kalınlıklarda filmler elde etmek için sprej piroliz methoduyla sırasıyla 12, 24 ve 48 paso sayıları ile filmler kaplanmıştır (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1 Sprej piroliz yöntemi ile kaplanan CuInS_2 ince filmlerinin kaplama parametreleri

Kaplama Parametresi	Değer
Isıtıcı Plaka Sıcaklığı	300 °C
Çözelti Besleme Debisi	2 ml/dk
Çözücü	Saf Su
Taşıyıcı Gaz Basıncı	4 MPa
Uygulanan paso sayıları	12-24-48

3.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma

Sprej piroliz ile farklı kalınlıklarda hazırlanmış ince filmlerin EDS elementel analizi Çizelge 3.2’de verilmiştir. Film kalınlığının artmasıyla beraber film içerisindeki bakır ve sülfür elementlerinin artması gözlemlenmiştir.

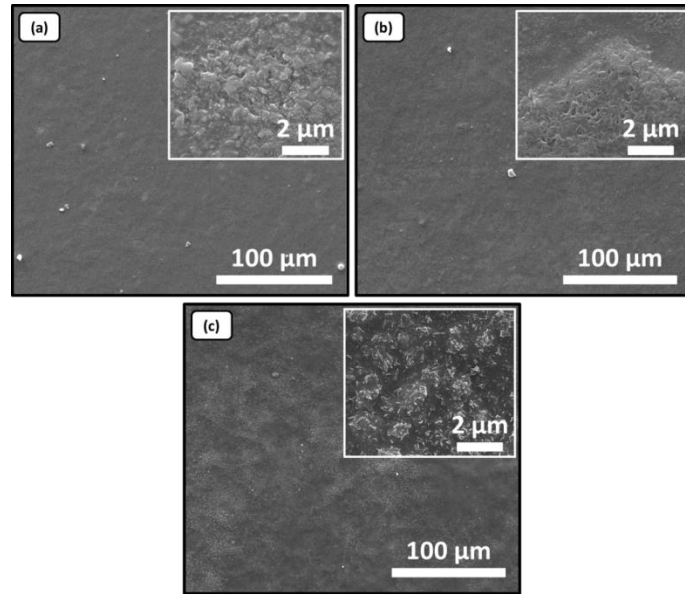
Diğer bir yandan indiyumun kalınlıkla beraber azaldığı buna bağlı olarak Cu/In oranının sprej pirolizde paso sayısının artmasıyla birlikte 0,74’den 1,33 değerine yükseldiği gözlemlenmiştir. Ayrıca kalkopirit yarıiletkenlerde önemli bir stokiyometrik belirteç olan anyon/kasyon ($\text{S}/(\text{Cu}+\text{In})$) oranı kalınlığa bağlı olarak değişim göstermektedir. $\text{S}/(\text{Cu}+\text{In})$ 12 paso ile kaplanmış filmde 0,52 iken bu değer

48 paso değerinde 0,9 olarak gözlemlenmiştir. Filmlerin kalınlığının artmasıyla birlikte CuInS_2 anyon/kasyon oranının ($\text{S}/(\text{Cu}+\text{In})$) teorik olarak olması gereken değere yaklaştığı gözlemlenmiştir (Çizelge 2.3).

Çizelge 3.2 Farklı paso sayıları ile kaplanmış CuInS_2 ince filmlerinin elementel analizi

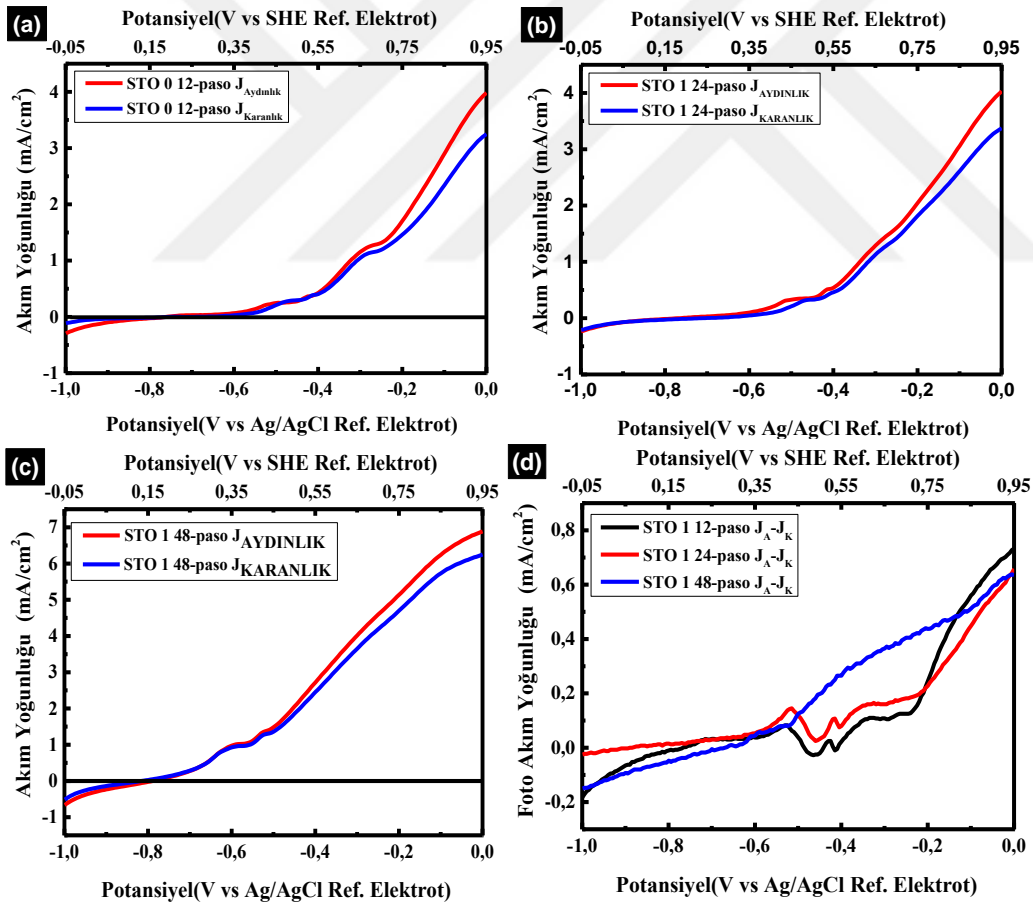
rnek	Cl	C	O	Cu	In	S	Cu/In	S/Cu	S/(Cu+In)
12-paso	3,60	22,04	17,46	15,17	20,40	18,6	0,74	1,23	0,52
24-paso	-	22,27	18,27	17,66	16,56	25,26	1,07	1,43	0,74
48-paso	0,87	21,44	7,71	26,90	11,33	31,62	1,33	1,58	0,9

Farklı kalınlıklarda elde edilen CuInS_2 ince filmlerinin yüzey morfolojileri Şekil 3.1'de görülmektedir. SEM görüntüleri ışığında elde edilen filmlerin kalınlıklarının artmasıyla beraber yüzey topaklarının çok belirgin olmamakla beraber arttığı gözlemlenmiştir. Bir nceki bölümde bahsi geçtiği üzere bu topakların S/Cu oranının artmasıyla meydana geldiği bilinmektedir. Film kalınlıklarının artmasıyla beraber S/Cu değeri 12 paso örnek için 1,23, 24 paso için 1,43 ve 48 paso için 1,58 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 3.2).



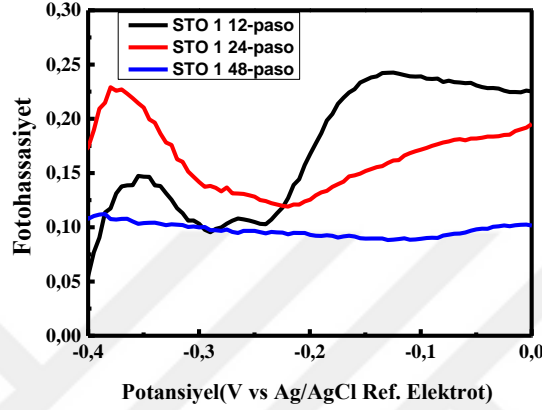
Şekil 3.1 (a) STO 1 12-paso SEM görüntüsü, (b) STO 1 24-paso SEM görüntüsü, (c) STO 1 48-paso SEM görüntüsü

Sprey piroliz metoduyla sırasıyla 12,24 ve 48 paso CuInS_2 kaplanmış fotoelektrotların aydınlık ve karanlık altındaki akım yoğunlukları Şekil 3.2’de verilmiştir. Aydınlık ve karanlık altındaki akım yoğunluklarında 12 ve 24 paso ile kaplanmış örneklerde büyük farklar görünmezken 48 paso ile kaplanmış örnek diğer örneklerle göre daha yüksek akım yoğunluğuna sahiptir. Fotoelektrotların aydınlık ve karanlık akım yoğunlukları bakımından voltaja bağlı farklılıklar gösterdikleri görülmüştür. Şekil 3.1(d)’de verilen foto akım yoğunlukları incelendiğinde STO 1 48-paso örneğinde diğer örneklerle göre uygulanan voltaj değerlerinde daha az dalgalanmalar gözlemlenmiştir. Ayrıca foto akım yoğunluklarının her bir örnek için farklılıklar göstermesi film içerisindeki Cu/In ve S/Cu oranı ile ilişkilendirilebilir. Cu/In ve S/Cu oranları karşılaştırıldığında, Cu/In ve S/Cu oranı en yüksek olan 48 pasoluk örnek (Çizelge 3.2) 24 ve 12 paso ile kaplanmış örneklerle göre foto akım yoğunluğuna sahiptir.



Şekil 3.2 (a) 12-paso aydınlık ve karanlık altında akım yoğunlukları, (b) 24-paso aydınlık ve karanlık altında akım yoğunlukları, (c) 48-paso aydınlık ve karanlık altında akım yoğunlukları, (a) 12, 24 ve 48 paso ile kaplanmış örneklerin aydınlık ve karanlık akım yoğunlukları farkları

Şekil 3.3’de farklı volt değerleri altında farklı kalınlıklara sahip örneklerin fotohassasiyet değerleri görülmektedir. 12 ve 24 paso ile kaplanmış ince filmlerde 48 paso’ya göre fotohassasiyet değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun temel sebebinin 48 paso ile kaplanmış olan örneğin karanlık altındaki akım yoğunluğunun diğer örneklerle göre daha yüksek oluşudur (Fotohassasiyet = $J_A - J_K/J_K$).

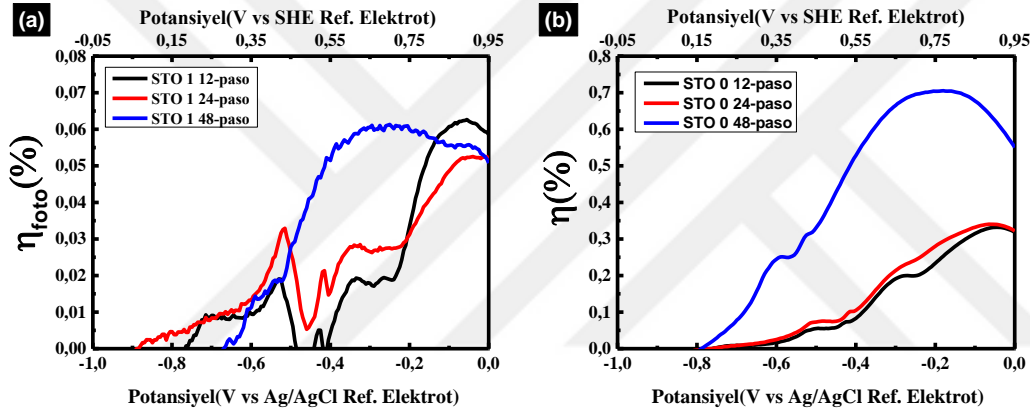


Şekil 3.3 Farklı voltaj değerlerinde filmlerin gösterdikleri fotohassasiyet değerleri

Şekil 3.4’de farklı kalınlıklara sahip $CuInS_2$ fotoelektrotlarının verim ve fotoverimleri görülmektedir. Şekil 3.4(a)’da görüldüğü üzere aydınlık ve karanlık akım yoğunluklarından elde edilen verimlere göre 48 paso ile kaplanmış fotoelektrot en yüksek verim değerine sahiptir. Ayrıca 12 ve 24 paso ile kaplanmış ince filmlerin fotoverimlerinde voltaja ciddi bağımlılık göz çarpmaktadır. Aydınlık altındaki akım yoğunluğu ile filmlerden elde edilebilen çevrim verimleri incelendiğinde (Şekil 3.4 (b)) 48 paso kaplanmış STO 1 örneğinin en yüksek çevrim verimine sahip olduğu buna karşın 12 ve 24 paso STO 1 örneklerinin çevrim değerlerinin birbirlerine yakın değerlerde ve 48 paso’ya göre daha az çevrim verimine sahip oldukları görülmektedir.

Sonuç olarak farklı paso sayılarında elde edilen filmlerin oluşturduğu $CuInS_2$ fotoelektrotlarında kalınlığın artmasıyla beraber yüzeydeki bakır ve sülfür elementlerinin artış gösterdiği buna karşın indiyum elementinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca artan paso sayısı ile S/Cu oranının arttığı ve bununla birlikte yüzeydeki topak sayısının oluştuğu gözlemlenmiştir. Örneklerin hepsinde bir önceki bölümde olduğu gibi karanlık koşullarda akım yoğunluğunun varlığı söz konusudur. Şekil 3.2’deki aydınlık ve karanlık altındaki akım yoğunlukları incelendiğinde 12 ve

24 pasolu örneklerin aydınlık ve karanlık koşullardaki akım yoğunluklarının birbirlerine benzerlik gösterdikleri buna karşın 48 pasoluk örnekte akım yoğunluklarının daha yüksek değerlerde olduğu görülmüştür. Bu değerler literatür ile kıyaslandığında benzer sonuçlar göze çarpmaktadır (Yiming ve diğ., 2014). Yiming ve diğerlerinin gerçekleştirdikleri çalışmada elektrodpozisyon yöntemi ile FTO üzerine kaplanmış CuInS_2 ince filmleri kalınlığının artmasıyla birlikte akım yoğunluklarının artışı rapor etmişlerdir. Kalınlık ile birlikte aydınlık koşullar altındaki akım yoğunluğunun artmasının bir diğer açıklaması olarak artan kalınlıklar ile daha fazla foton enerjisinin soğurabildiği ve böylece daha fazla elektron-boşluk çiftinin suyun indirgenme ve yükseltgenme tepkimelerine katılmasının etkisi vardır.



Şekil 3.4 Farklı paso sayılarıyla oluşturulmuş fotoelektrotların (a) fotoverimleri, (b) çevrim verimleri

4. GALYUM KATKILI BAKIR İNDİYUM SÜLFÜR İNCE FİLMLERİNİN FOTOELEKTROKİMYASAL GÜNEŞ PİLLERİ PERFORMANSLARI

4.1 Giriş

Bakır tabanlı kalkopiritlere ait birçok yarıiletken bulunmaktadır. Kalkopirit yapıların güneş pilleri performanslarını arttırmak için geçmişten günümüze galyum gibi elementler ile katkılanmış ve geliştirilen özellikler rapor edilmiştir (Aydın ve diğ., 2012). Galyum elementi CuInS_2 kristali içerisinde indiyum atom çapı ve elektronegativitesi ile benzerlik gösterdiği için kristal sisteminde indiyum elementi yerine yerleşmektedir. Bu sebepten dolayı $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ oranı hem güneş pilleri hem de fotoelektrokimyasal hücrelerde önemli bir yer tutmaktadır. Tezin bu bölümünde spreylendirme yöntemiyle üretilen CuInS_2 ince filmleri galyum elementi ile katkılanarak fotoelektrokimyasal güneş pili performansları incelenmiş ve önemli gelişmeler kaydedilmiştir.

Literatürde galyum içerikli kalkopirit malzemelerin stokiometri değişiminin fotoelektrokimyasal güneş piline olan etkisini inceleyen çeşitli gruplar mevcuttur (Septine ve diğ., 2015). Septine ve diğ., spreylendirme yöntemi ile üretilen galyum katkılı CuInS_2 ince filmine sülfürizasyon işlemi uygulamıştır. Elde edilen galyum katkılı CuInS_2 fotoelektrotların fotoelektrokimyasal güneş pili performansları incelendiğinde belirli bir orana kadar artan galyumun akım yoğunluğunu artırıcı nitelik taşıdığı gözlemlenmiştir. Elde edilen galyum katkılı $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{S}_2$ fotoelektrot yüzeyi daha sonra Pt-CdS ile modifiye edilmiş ve $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ 0,25 oranında $6,8 \text{ mA}/\text{cm}^2$ akım yoğunluğu gözlemlenmiştir (Septine ve diğ., 2015).

Kim ve diğ., ise CuGaSe_2 ince filmdeki Cu/Ga oranlarını değiştirmiş ve fotoelektrokimyasal güneş pili performansına olan etkisini incelemiştir. Elde ettikleri filmlerde artan Ga/Cu oranına bağlı olarak yasak bölge bant aralığının değişimini gözlemlenmiş ve valans enerji seviyesinin değişmesiyle fotoelektrokimyasal güneş pili performansında artış gözlemlediklerini rapor etmişlerdir (Kim ve diğ., 2012).

4.2 Deneysel Yöntemler

Birinci bölümde sprej piroliz yöntemiyle üretilen STO 1 stokiyometrisi CuInS_2 filmi bu çalışmada sprej piroliz metoduyla galyum ile belirli oranlarda katkılanmış ve fotoelektrokimyasal güneş pili performansı incelenmiştir. Daha önceki bölümlerde olduğu gibi indiyum katkılı kalay oksit iletken tabaka alttaş olarak kullanılmıştır. Saf su içerisinde sırasıyla CuCl_2 (Sigma-Aldrich), InCl_3 (Across Organics) ve NH_2CSNH_2 (Sigma-Aldrich) ve GaCl_3 (Sigma-Aldrich) eklenmiş ve galyum derişimleri değiştirilerek farklı galyum oranlarında filmler elde edilmiştir. Elde edilen çözelti 5 dakika magnetik karıştırıcı ve yarım saat homojenizatör ile karıştırılmıştır. Elde edilen ön çözelti önceki bölümlerde kullanılan çözeltilere göre yoğunluğunun daha fazla olması sebebiyle sprej piroliz işlemleri 48 kHz başlık ile gerçekleştirilmiştir (Önceki bölümlerde kullanılan 120 kHz başlık daha küçük çapa sahiptir. Bu yüzden yoğun çözeltilerin kaplamaları sırasında kullanılmasında sorun çıkabilmektedir.). Sprej piroliz metodu kaplama parametreleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Elde edilen fotoelektrotların akım yoğunluğu-voltaj testleri önceki bölümlerden farklı olarak $0,1 \text{ W/cm}^2$ ışık şiddetinde ölçülmüştür.

Çizelge 4.1 Sprej piroliz metodu ile kaplanan galyum katkılı CuInS_2 ince filmlerinin kaplama parametreleri

Kaplama Parametresi	Değer
Istııcı Plaka Sıcaklığı	300 °C
Çözelti Besleme Debisi	2 ml/dk
Çözücü	Saf Su
Taşıyıcı Gaz Basıncı	4 MPa
Başlık Titreşim Frekansı	48 kHz
Paso Sasıy	48

CuInS_2 ince filmindeki galyum katkısının fotoelektrokimyasal hücelere olan etkisini incelemek adına beş farklı ön çözeltilerden filmler elde edilmiştir. Her bir çözeltideki galyum derişimi değiştirilmiş ve CuInS_2 filmi içerisinde farklı galyum miktarları elde edilmiştir. Çizelge 4.2’de hedef stokiyometrilere verilmiştir. Görüldüğü üzere galyum katkılanmamış örneklerde Cu/In oranı 1,21 ve galyum katkılama ile birlikte

Cu/(In+Ga) oranının 0,82 ye kadar düşmesi hedeflenmiştir. Yapıdaki S/(Cu+In+Ga) oranının ise artan galyum ile yine düşmesi öngörülmüştür.

Çizelge 4.2 Sprey piroliz methodu için hazırlanan önce çözeltideki elementlerin derişimleri

Örnek	Cu(mM)	In(mM)	S(mM)	Ga(mM)	Cu/(In+Ga)	S/(Cu+In+Ga)
Ga 0	9,4	7,8	16	0,0	1,21	0,93
Ga 1	9,4	7,8	16	0,5	1,13	0,90
Ga 2	9,4	7,8	16	1,0	1,07	0,88
Ga 3	9,4	7,8	16	1,5	1,01	0,86
Ga 4	9,4	7,8	16	3,6	0,82	0,77

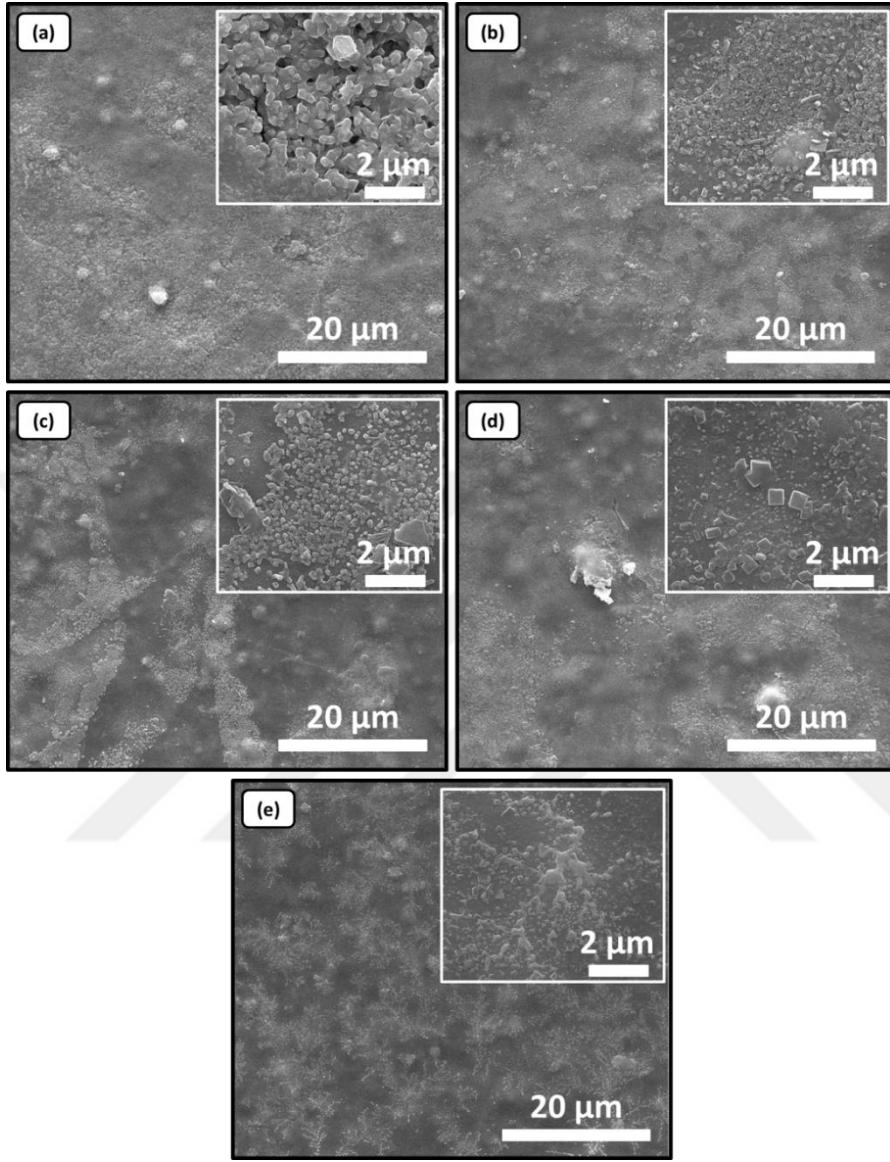
4.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma

Galyum katkılı CuInS₂ ince filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde galyum katkılanmamış (Ga0) örneklerde daha önce bahsedildiği üzere büyük topaklanmalar saptanmıştır (Şekil 4.1 (a)). Artan galyum miktarı ile yüzeyde daha küçük kristallenmeler görülmüştür. Galyum miktarının 3,6 mM'a kadar artması sonunda ise yüzeydeki yapılanmalar bir araya gelerek süreklilik oluşturmuştur. Galyum miktarının artmasıyla birlikte küresel olan kristallerin küp şekline dönüştüğü görülmektedir (Şekil 4.1 (d)).

Elemental yapı EDS analizi ile incelenmiş ve filmlerde saptanan elementlerin yüzdeleri Çizelge 4.3'de verilmiştir. Beklendiği üzere ön çözeltideki galyum miktarının artması ile filmlerdeki galyum yüzdesi de artmıştır. Bunun yanı sıra filmlerde ortama %13'lük karbon ve %6 'lık klor kontaminasyonuna rastlanmıştır. Bu kontaminasyonlar sprej solüsyonumuzda kullanılan kimyasal tuzlardan kaynaklanmaktadır. Tüm örneklerde rastlanan oksijen kontaminasyonu ise yapıya galyum eklenmesi ile düşmüştür. Bu sonuç galyumun kristallenmeyi olumlu yönde etkilediğini işaret etmektedir.

Hedeflendiği üzere EDS analizinden elde edilen diğer element yüzdelerinin her stokiyometri için yaklaşık olarak aynı değerde olması, eklenen galyum miktarının ölçümlere olan etkisini incelemede kolaylık sağlamıştır. Bütün stokiyometrilere için S/Cu oranının birbirine yakın değerlerdedir. Buna karşın Cu/(Ga+In) ve S/(Ga+In+Cu) değerleri artan galyum miktarlarıyla birlikte beklenen düşüş

görülmektedir. $Cu/(Ga+In)$ değeri Ga 1 örneği için 1,17 iken bu değer Ga 4 örneğinde 0,81'e kadar düşmektedir.

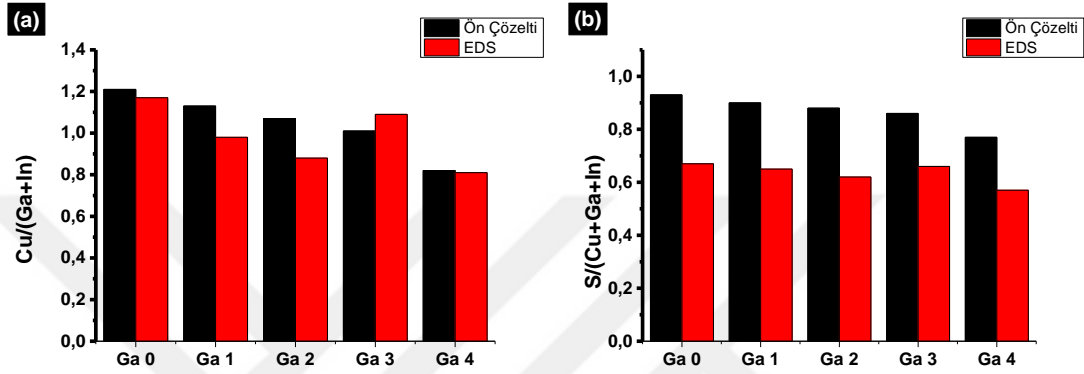


Şekil 4.1 Farklı galyum oranları ile elde edilen film görüntüleri (a) Ga 0, (b) Ga 1, (c) Ga 2, (d) Ga 4, (e) Ga 4

Çizelge 4.3 Galyum katkılı filmlerin EDS elementel analiz sonuçları

Örnek	C	O	S	Cl	In	Cu	Ga	S/Cu	$Cu/(Ga+In)$	$S/(Cu+Ga+In)$
Ga 0	14,11	30,16	19,83	6,42	13,57	15,91	-	1,25	1,17	0,67
Ga 1	11,31	19,25	24,63	7,02	17,76	18,68	1,34	1,32	0,98	0,65
Ga 2	13,53	24,37	21,13	6,68	15,87	16,09	2,24	1,31	0,88	0,62
Ga 3	11,9	20,52	24,95	5,01	15,35	19,66	2,61	1,27	1,09	0,66
Ga 4	11,95	24,01	21,26	5,7	14,19	16,59	6,3	1,28	0,81	0,57

Şekil 4.2’de ön çözeltideki hedef ve EDS analizi sonunda elde edilen atomik yüzdelere kullanılarak hesaplanan $Cu/(In+Ga)$ ve $S/(Cu+In+Ga)$ oranlarının karşılaştırmaları verilmiştir. Bu şekilde görüldüğü üzere genel olarak hedeflenen ve EDS ile saptanan $Cu/(In+Ga)$ oranları birbirlerine oldukça yakındır. $S/(Cu+In+Ga)$ oranı incelendiğinde ise hedeflenen oranın altında olduğu görülmüştür. Bu da spreylendirme yöntemi ile başlangıç ön çözeltisinde fazla miktarlarda sülfür kaynağı konulsa dahi yapıya sülfür eklemekte güçlük yaşandığını göstermektedir.

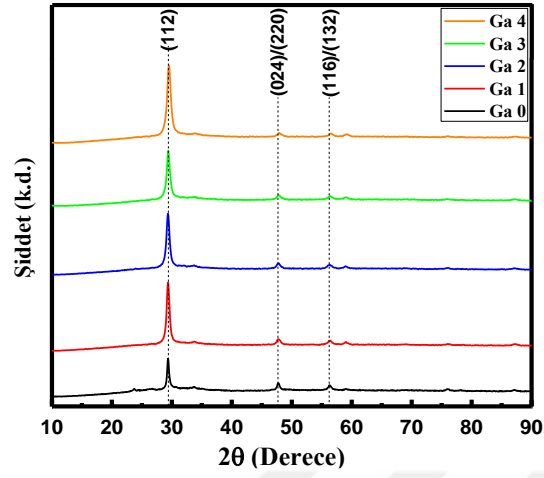


Şekil 4.2 (a) Ön çözelti ve filmdeki $Cu/(Ga+In)$ oranı, (b) Ön çözelti ve filmdeki $S/(Cu+Ga+In)$ oranı

Şekil 4.3’de galyum katkılı ince filmlerin XRD spektraları görülmektedir. Tüm filmler tipik kalkoprit yapıya sahip olup (112) doğrultusunda baskın olarak kristallenmiştir. Bu doğrultudaki pik şiddeti galyum miktarının artması ile artmıştır. Bu da SEM ve EDS analizlerinden elde edilen sonuçlar ile uyumludur. Ayrıca Çizelge 4.4’de Sherrer formülü ile hesaplanan tane boyutları incelendiğinde bütün filmlerin nanoboyuttaki kristallerden oluştuğu görülmektedir. Ayrıca XRD analizinde başka baskın piklere rastlanmaması örneklerimizde ikincil fazların oluşmadığını işaret etmektedir.

Şekil 4.4’de galyum katkılı örneklerin farklı dalga boylarındaki ışık geçirgenlikleri verilmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda galyum oranının artmasıyla beraber ince filmlerin 650-900 nm dalga boyunda yüzde geçirgenliklerinin arttıkları gözlemlenmiştir. Diğer bir yandan bütün örneklerin ışık spektrasının görünür bölgesinde %2’ye yaklaşan yüksek soğurma oranlarına sahiptirler. Bu durum ışık soğurulması ile birlikte oluşan elektron-boşluk çiftlerinin sayısının artacağı ve güneş enerjisinden hidrojen elde etme veriminin artacağına işaret etmektedir. Diğer bir

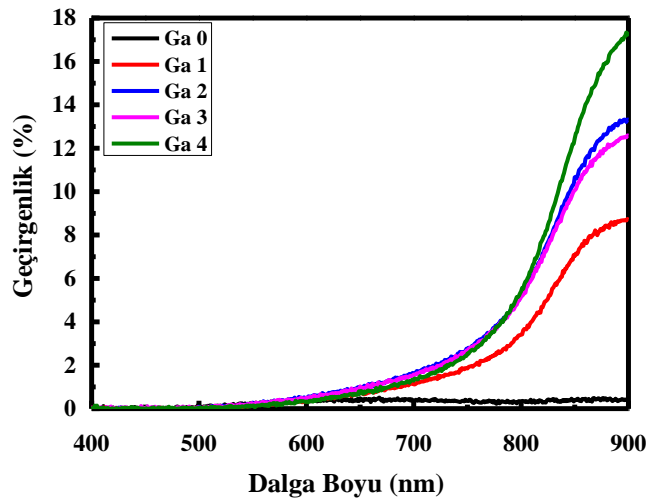
yandan UV-VIS spektroskopisi ile hesaplanan yasak bölge bant aralıklarında galyum ile katkılanmış örneklerin galyum oranı ile arttığı görülmüştür.



Şekil 4.3 Galyum katkılı örneklerin XRD grafikleri

Çizelge 4.4 Sherrer formülü ile hesaplanan tane boyutları

Örnek	Kristal Boyutu (nm)
Ga 0	15,6
Ga 1	13,2
Ga 2	12,26
Ga 3	11,44
Ga 4	10,73

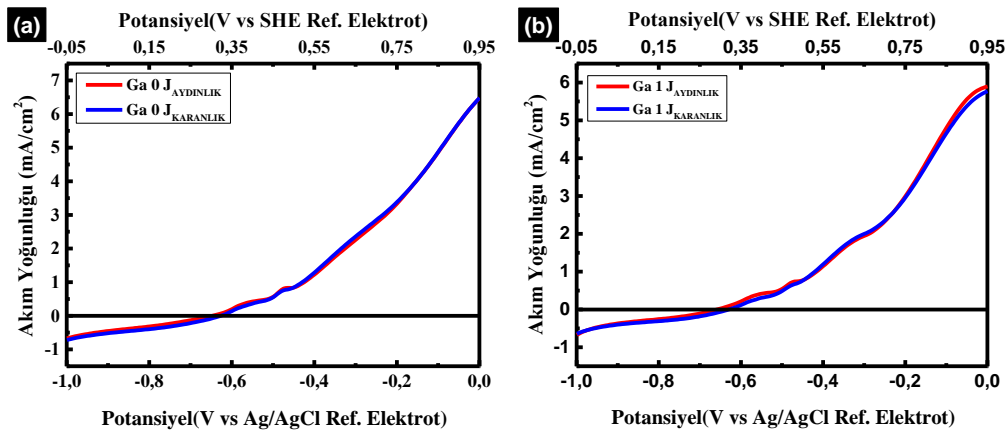


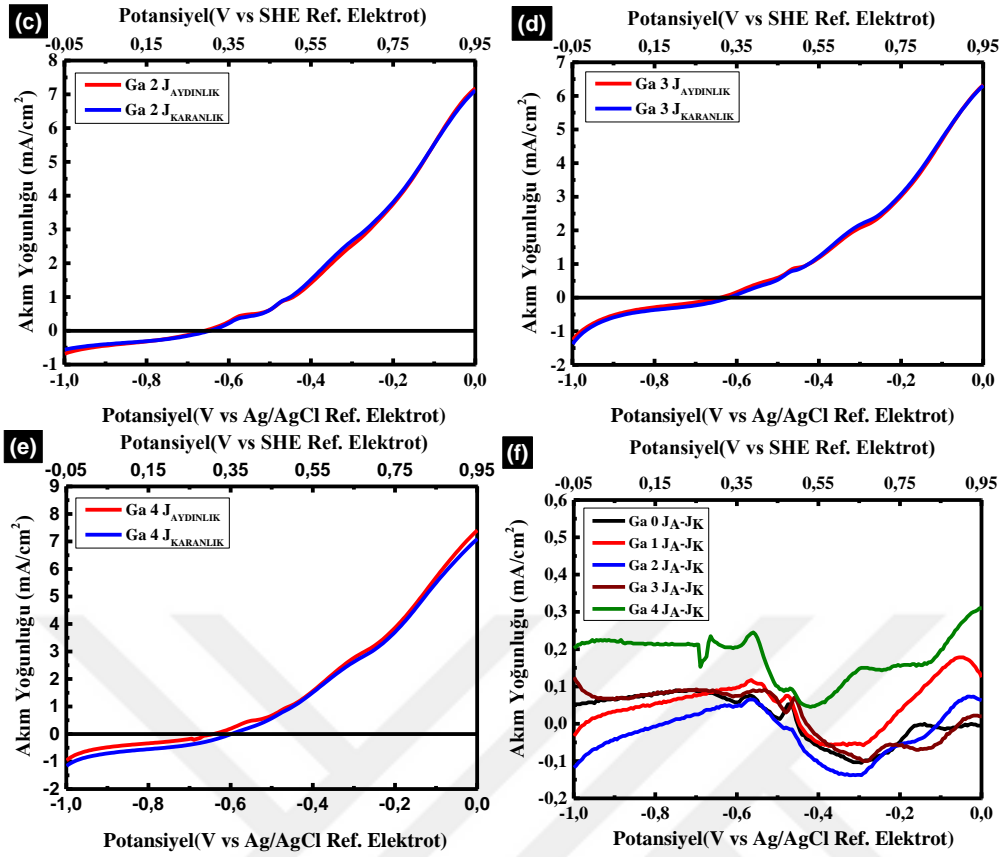
Şekil 4.4 Galyum katkılı örneklerin geçirgenlik(%) değerleri

Çizelge 4.5 Galyum katkıli örneklerin yasak bölge bant aralıkları

Örnek	Yasak Bölge Bant Aralığı (eV)
Ga 0	1,56
Ga 1	1,68
Ga 2	1,68
Ga 3	1,69
Ga 4	1,63

Şekil 4.5’de galyum katkıli bakır indiyum sülfür ince filmlerinin aydınlık ve karanlık koşullarda akım yoğunlukları verilmektedir. Ölçümler önceki bölümlerden farklı olarak $0,1 \text{ W/cm}^2$ ışık şiddeti altında alınmış olması aydınlık ve karanlık akım yoğunlukları farkının azalmasına sebebiyet vermiştir. Bu sebepten dolayı akım yoğunluklarının birbirlerine yakın olması ve fotohassasiyet değerlerinin düşük olması doğal bir sonuçtur. Şekil 4.5(f)’de her stokiyometri için aydınlık ve karanlık altında alınan akım yoğunlukları farkı verilmiştir. Bu sonuç ışığında Ga 2 örneği dışında fotohassasiyetin galyum katkısı ile arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.6’da verilen çevrim verimleri dikkate alındığında ise en yüksek verimin Ga 4’e ait olduğu görülmektedir. Ayrıca galyum katkısıyla beraber verimin arttığı gözlemlenmektedir. Çizelge 4.6’da görüldüğü üzere galyum katkısız ve Ga1, Ga2 ve Ga3 örneklerinde foto hassasiyet değerleri sıfıra yakındır. Bu da karanlık ve aydınlık koşullarda elde edilen J-V davranışlarının birbirine çok yakın olduğu anlamına gelmektedir. Ga 4 örneğinde ise fotohassasiyet 2 civarına çıkmıştır. Bu da galyum katkılama ile gözlenen daha iyi kristallenmeye ek olarak yasak bölge enerji aralığının artışı ile açıklanabilir.



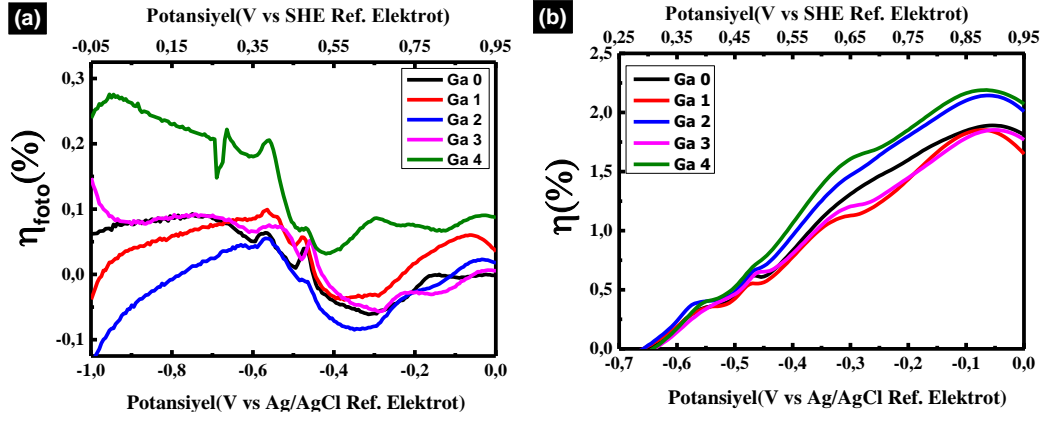


Şekil 4.5 Galyum katkılı örneklerin aydınlık ve karanlık altındaki akım yoğunluğu-voltaj ölçümleri (a) Ga 0, (b) Ga 1, (c) Ga 2, (d) Ga 3, (e) Ga 4, (f) Örneklerin aydınlık ve karanlık akım yoğunlukları farkları

Elde edilen sonuçlar ışığında galyum katkısının yasak bölge bant aralığında artışa sebep olduğu, kristallenmenin ve fotohassasiyetin arttığı gözlemlenmiştir. Elde edilen değerler literatür ile uyum göstermektedir (Jacobsson ve diğ., 2013). Ayrıca Şekil 4.5’de elde edilen aydınlık altındaki akım yoğunlukları Chung-jen ve diğ., yaptığı galyum katkılı $AgInS_2$ çalışmasına benzerlik göstermektedir (Tseng ve diğ., 2012). Şekil 4.6’da verilen çevrim ve fotoçevrim verimleri incelendiğinde her iki verimde de Ga 4 örneğinin en yüksek değerleri sağladığı görülmektedir.

Çizelge 4.6 Galyum katkılı örneklerin 0 volt (Ag/AgCl) değerindeki fotohassasiyet değerleri

Örnek	Fotohassasiyet
Ga 0	0
Ga 1	0,022
Ga 2	0,006
Ga 3	0,003
Ga 4	2,199



Şekil 4.6 Galyum katkılı bakır indiyum sülfür fotoelektrotların çevrim verimleri (%)



5. ÇİNKO KATKILI BAKIR İNDİYUM SÜLFÜR İNCE FİLMLERİNİN FOTOELEKTROKİMYASAL GÜNEŞ PİLLERİ PERFORMANSLARI

5.1.Giriş

Tezin bu bölümünde sprej piroliz yöntemiyle üretilen bakır indiyum sülfür ince filmlerinin çinko katkılanması ile fotoelektrokimyasal güneş pillerine etkisi incelenmiştir. Galyum gibi sprej piroliz yöntemiyle çinko elementi, çinko tuzlarının sprej ön çözeltisine eklenmesiyle bakır indiyum sülfür ince filmler katkılanmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda çinkonun $CuInS_2$ yarıiletkeninin kristallenme oluşumunu olumlu yönde etkilediği, elektriksel iletkenliği ve yasak bölge bant aralığını arttırdığı rapor edilmiştir (Rabeh ve diğ., 2009). Ayrıca raporlanan bir diğer çalışmada $CuInS_2$ kristal yapısı içerisinde elektronegativite ve atom çapı bakımından bakır elementine benzemesi dolayısıyla bakır atomlarının yerine uyumlu bir şekilde yerleştiği raporlanmıştır. (Streicher ve diğ., 2009).

Çinko katkılı $CuInS_2$ ince filmlerinin fotoelektrokimyasal özellikleri ilk kez Garskaite ve diğ., tarafından incelenmiştir (Garskaite ve diğ., 2012). Yapılan bu çalışmada kimyasal banyo depolama yöntemiyle üretilen çinko katkılı $CuInS_2$ elektrotların çinko katkılanmasıyla birlikte yüzey dirençlerinin azaldığı, akım yoğunluğunun ve yasak bölge bant aralığının arttığı gözlemlenmiştir.

En iyi bilğimiz dâhilinde daha önce sprej piroliz yöntemi kullanılarak bakır indiyum sülfür ince filmlerin çinko katkılanması çalışılmamıştır. Sprej piroliz yöntemi daha az kimyasal ön çözelti kullanılması, artık solüsyon miktarının çok az olması, geniş alanlara uygulanabilir ve hızlı üretim imkânından dolayı kimyasal banyo depolama gibi solüsyon tabanlı metotlara kıyasla avantajlıdır.

Tezin bu kısmında sprej piroliz yöntemiyle üretilen bakır indiyum sülfür ince filmlerin çinko katkısının fotoelektrokimyasal güneş pili performansına etkisi incelenmiştir.

5.2 Deneysel Yöntemler

Çinko elementi sprej piroliz için hazırlanan ön çözeltiye belirli derişimlerde eklenmiş ve çinko bakımından farklı elementel kompozisyona sahip filmlerin üretilmesi hedeflenmiştir. Ön çözeltideki bakır, indiyum, sülfür ve çinko derişimlerini elde etmek için sırasıyla CuCl_2 (Sigma-Aldrich), InCl_3 (Across Organics) ve NH_2CSNH_2 (Sigma-Aldrich) ve ZnCl_2 (Sigma-Aldrich) kimyasalları kullanılmıştır. Daha önceki bölümlerde kullanılan standart 9,4, 7,8, 16 mM bakır, indiyum ve sülfür derişimlerine sahip olan ön çözelti kullanılmıştır. Bu çözelti içerisine 0,094 mM'dan başlayarak 0,94 mM'a kadar çinko eklenmiştir. Çinko atomunun CuInS_2 kristal sistemi içerisinde bakır elementi ile yer değıştirdiğı için ön çözeltideki bakır derişimi baz alınarak çinko molariteleri belirlenmiştir. Başka bir deyişle çözeltideki bakır molaritesinin %1 ila % 10'u çinko olacak şekilde çözeltiye ZnCl_2 eklenmiştir (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1 Sprej piroliz methodu için hazırlanan önce çözeltideki element derişimleri

Örnek	Cu(mM)	n(mM)	S(mM)	Zn(mM)	Cu/(In+Zn)	S/(Cu+In+Zn)
Zn-0	9,4	7,8	16	-	1,21	0,93
Zn-1	9,4	7,8	16	0,094	1,19	0,93
Zn-2	9,4	7,8	16	0,47	1,14	0,91
Zn-3	9,4	7,8	16	0,94	1,08	0,88

Elde edilen çözelti 5 dakika magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. 1cmx1cm ITO kaplı cam alttaş malzemesi olarak kullanılmıştır. Sprej piroliz yöntemi kaplama parametreleri Çizelge 5.2'de verilmiştir. Akım yoğunluğu- voltaj ölçümleri 0,1 W/cm^2 ışık şiddeti altında alınmıştır.

Çizelge 5.2 Sprey piroliz metodu ile kaplanan çinko katkılı CuInS₂ ince filmlerinin kaplama parametreleri

Kaplama Parametresi	Değer
Isıtıcı Plaka Sıcaklığı	300 °C
Çözelti Besleme Debisi	2 ml/dk
Çözücü	Saf Su
Taşıyıcı Gaz Basıncı	4 MPa
Başlık Titreşim Frekansı	120 kHz
Paso Sayısı	48

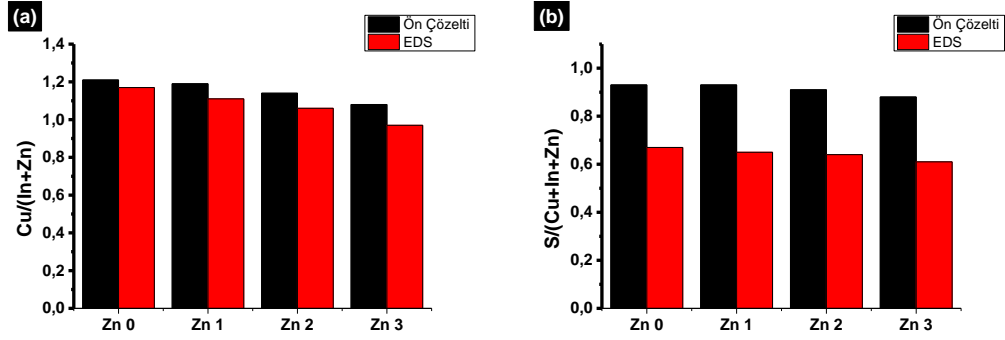
5.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma

Çinko katkılı bakır indiyum sülfür ince filmlerin EDS analizinden elde edilen elementel kompozisyonları Çizelge 5.3’de verilmiştir. Beklenildiği üzere ön çözeltiliye eklenen çinko miktarı artması ile EDS analizinde görülen atomik çinko yüzdesi artmıştır.

Çizelge 5.3 Çinko katkılı bakır indiyum sülfür filmlerin EDS elementel analizi

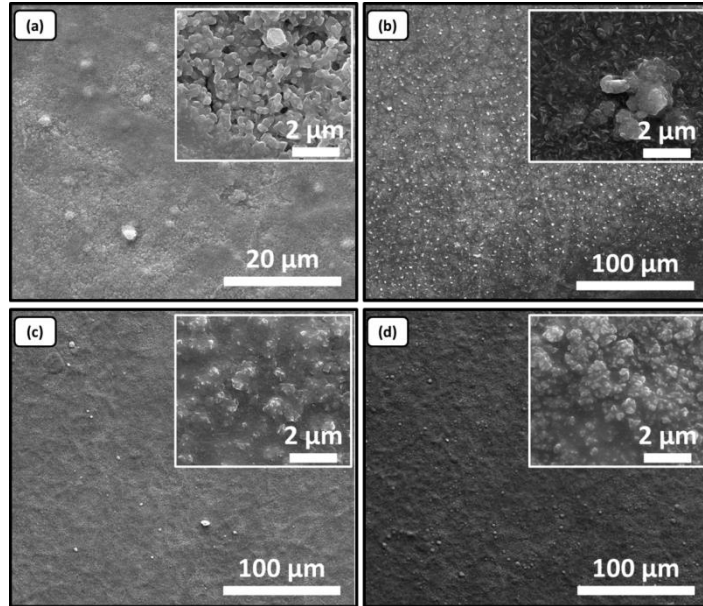
Örnek	C	O	S	Cl	In	Cu	Zn
Zn-0	14,11	30,16	19,83	6,42	13,57	15,91	0
Zn-1	18,93	23,71	20,12	6,26	15,41	14,80	0,74
Zn-2	10,41	15,54	26,64	8,48	16,46	21,11	1,37
Zn-3	11,01	19,90	23,02	9,40	16,90	16,96	2,83

Ön çözeltiliye eklenen çinko miktarı ile EDS analizinden elde edilen değerlerin karşılaştırılması Şekil 5.1’de verilmiştir. Genel olarak elde edilen Cu/(In+Zn) oranı hedeflenen değerden daha düşüktür. Bu fark en fazla % 11 ile Zn-3 örneğinde görülmüştür. Bu sonuç örneklerde bakır miktarındaki tutarsızlıktan ileri gelmektedir. Üretim koşulları ve başlangıç derişimleri aynı olmasına karşın yapıya ne kadar sülfür girdiğine bağlı olarak bakır oranı da değişmektedir. Sülfür miktarındaki değişimin ise oksijen miktarına hassas olduğu düşünülmektedir. Yapıya ne kadar az oksijen bağlanırsa sülfür miktarı o derecede artmaktadır.



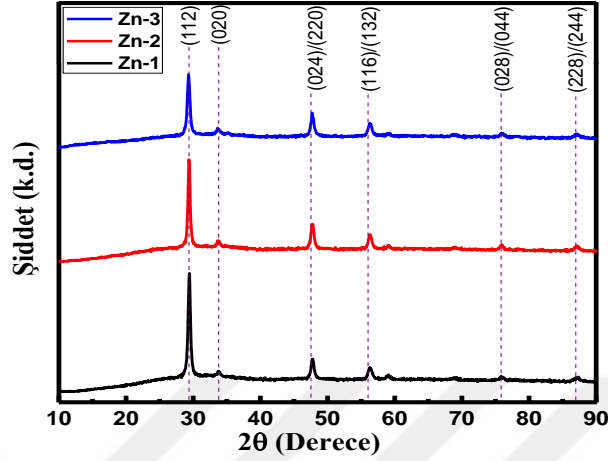
Şekil 5.1 (a) Çinko katkılı örneklerin ön çözeltideki ve EDS sonucu tespit edilen $Cu/(In+Zn)$ oranları, (b) Çinko katkılı örneklerin ön çözeltideki ve EDS sonucu tespit edilen $S/(Cu+In+Zn)$ oranları

Çinko katkılama ile örneklerimizin yüzey morfolojilerindeki değişim SEM ile incelenmiştir (Şekil 5.2). Büyük ölçekli görüntülerden anlaşılacağı üzere ön çözeltideki çinko miktarının artması ile yüzey daha az pürüzlü hale gelmiştir. Örnekler daha yüksek büyütme oranlarında incelendiğinde ise çinko katkılı Zn-1 örneğinde nano-plaka görünümlü yapıların yüzeyde oluştuğu ve artan çinko oranı ile bu yapıların üzerlerinin kapandığı veya birleşerek filmlerin daha pürüzsüz hale geldiği söylenebilir.



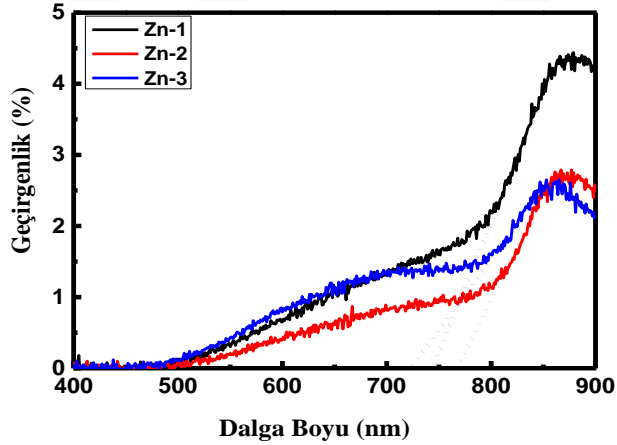
Şekil 5.2 Çinko katkılı bakır indiyum sülfür ince filmlerinin SEM görüntüleri (a) Zn-0, (b) Zn-1, (c) Zn-2, (d) Zn-3

Şekil 5.3’de çinko katkılı örneklerin XRD analizleri verilmiştir. Çinko ile katkılanan bütün filmlerin bakır indiyum sülfür kristal yapısına sahip olduğu görülmüştü. Çinko katkılama ile filmlerin kristal yapısı değişmemiş ancak (112) düzlemindeki pik şiddeti artan çinko miktarı ile azalmıştır.



Şekil 5.3 Çinko katkılı örneklerin XRD faz analiz sonuçları

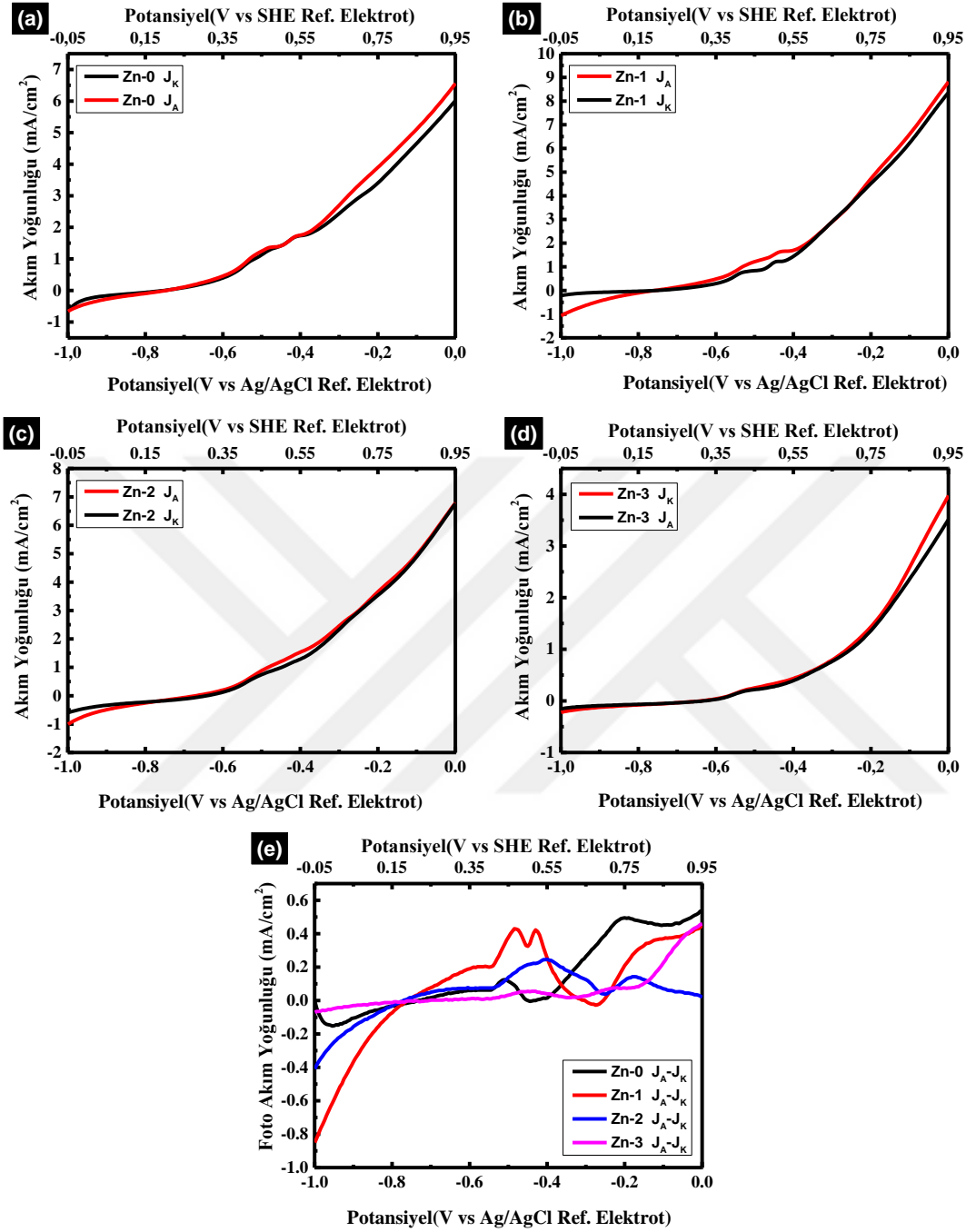
Çinko katkılı CuInS_2 ince film elektrotların optik geçirgenliklerinin değişim UV-VIS ile saptanmıştır (Şekil 5.4). Filmlerimizin geçirgenlikleri çinko miktarının artması ile düşmüştür.



Şekil 5.4 Çinko katkılı örneklerin % geçirgenlik değerleri

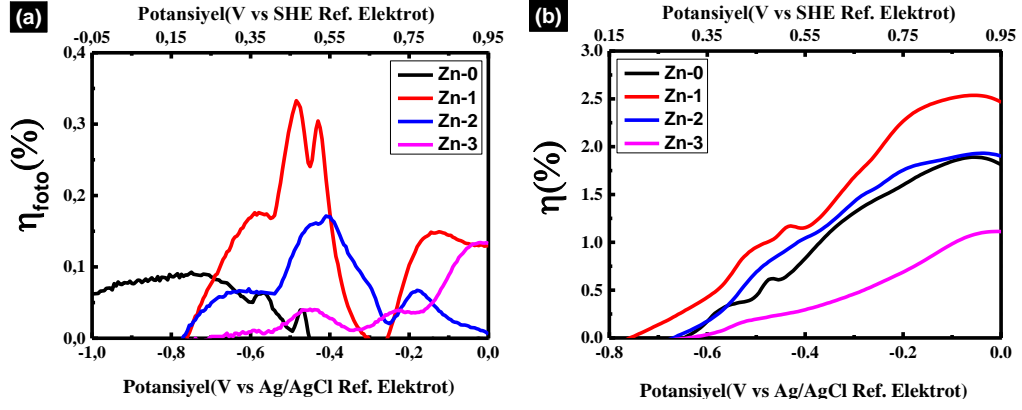
Sprey piroliz ile çinko katkılanan CuInS_2 fotoelektrotlarının aydınlık ve karanlık koşullardaki akım yoğunlukları incelendiğinde film yapısındaki % 5 çinko miktarından sonra aydınlık ve karanlık akım yoğunluklarının düştüğü görülmektedir. Ayrıca çinko konsantrasyonun artması ile birlikte belirli bir artmadan sonra fotohassasiyetin azaldığı görülmüştür (Şekil 5.5(e)). Ancak Zn-1 örneğinde görülen (Şekil 5.5 (a)) aydınlık altındaki akım yoğunluğunun 0 volt (Ag/AgCl) değerinde 9

mA akım yoğunluğunda bulunması çinko katkılanmanın olumlu bir yanı olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 5.5 (a) Zn-0, (b) Zn-1, (c) Zn-2, (d) Zn-3 örneklerinin aydınlık ve karanlık akım yoğunlukları, (e) Zn katkılı örneklerin foto akım yoğunlukları

J-V grafiklerinden anlaşılacağı üzere çinko katkı oranının CuInS₂ ince filmlerine belirli bir seviye üzerinde eklenmesi akım yoğunluğunu düşürdüğü gözlemlenmektedir. Bu sebepten ötürü eklenen çinko miktarının belirli bir seviyede tutulması gerekmektedir.



Şekil 5.6 Çinko katkılı CuInS₂ fotoelektrotların(a) foto çevrim ve (b) çevrim verimleri

Elde edilen fotoverimler (Şekil 5.6 (a)) ve çevrim verimleri (Şekil 5.6(b)) incelendiğinde çinko katkısının eklenen çinko miktarı ile doğru orantılı bir şekilde değişmediği görülmektedir. Fotoçevrim verimleri dikkate alındığında 0,8 ile 0,3 volt arası % 1 çinko katkılı Zn 1 örneğinin en yüksek verim değerlerini sağladığı görülürken, artan miktarlar ile bu verim değerinin giderek düştüğü analiz edilmiştir. Ayrıca çevrim verimleri incelendiğinde ise % 1 ve % 5 katkılı örneklerin aydınlık koşullardaki akım yoğunluklarında ciddi artışlar göze çarpmaktadır. Aydınlık altındaki bu artışın sebebinin çinko katkısı ile filmin katı/sıvı arayüzündeki direnç değerlerinin düşüşü yorumu yapılabilmektedir. Ancak belirli bir seviye üzerinde bunun etkisinin kaybolduğu görülmüştür.



6. CuInS₂/In₂S₃ EKLEM YAPISININ FOTOELEKTROKİMYASAL GÜNEŞ PİLİ PERFORMANSLARI

6.1 Giriş

Yüksek verimli fotoelektrokimyasal güneş pillerinin dizayn edilmesi için kullanılan fotoelektrotların korozyona karşı dirençli ve uzun ömürlü olmaları gerekmektedir. İstenilen bu özelliklerin tek bir malzeme ile elde edilmesi oldukça güçtür. Bu sebepten dolayı çoklu eklem fotoelektrotlar üretilmektedir (Moriya ve diğ., 2013). Kullanılan ikinci filmin elektrotu korozyondan korumak ve p-n eklemi oluşturarak aydınlanma altında yük ayrışmasını sağlamak gibi bazı önemli özelliklerinin olması gerekmektedir.

Literatürde bakır tabanlı kalkopirit yarıiletken ince filmlerin fotoelektrokimyasal güneş pili performanslarını arttırmak amacıyla ikinci kaplama malzemesi olarak genellikle CdS ve In₂S₃ bileşikleri kullanılmaktadır (Mali ve diğ., 2015 ; Septina ve diğ., 2015). Bu malzemeler kimyasal banyo depolama gibi basit ve maliyet etkin yöntemler ile üretilebilmeleri, bakır tabanlı kalkopirit yapılar ile iyi arayüzey oluşturmaları ve korozyona dayanıklılıklarından dolayı ön plana çıkmıştır.

Moriya ve diğ., CuGaSe₂ ince filminin CdS ile kaplama sonrası performanslarını incelediklerinde akım yoğunluklarının on gün gibi uzun bir süre değişmediğini ve verim değerlerinin arttığını gözlemlemişlerdir (Moriya ve diğ., 2013). Kadminyumun toksik olmasından ötürü In₂S₃ gibi başka alternatif elektrot malzemeleri araştırılmaktadır. 2014 yılında yayınlanan Gunawan ve diğ., çalışmalarında CuInS₂ ince filmi kimyasal banyo depolama yöntemi ile In₂S₃ kaplanmış ve akım yoğunlukları bakımından ciddi artış kaydetmişlerdir (Gunawan ve diğ., 2014).

Bu motivasyon doğrultusunda tezin altıncı bölümünde sprej piroliz yöntemi ile bir önceki bölümlerde elde edilen STO 1 stokiometrisine sahip CuInS₂ filmler yine sprej piroliz kullanılarak In₂S₃ ile kaplanmış ve fotoelektrokimyasal güneş pili performansları incelenmiştir.

6.2 Deneysel Yöntemler

In₂S₃ ince filmi ön çözeltisi için çözücü olarak % 50 metanol ve % 50 saf su çözeltisi seçilmiştir. Çözelti içerisindeki indiyum ve sülfür derişimleri 10 mM ve 80 mM olarak belirlenmiştir. InCl₃ (Across Organics) ve NH₂CSNH₂ (Sigma-Aldrich) ön çözelti için indiyum ve sülfür kaynağı olarak kullanılmıştır. Daha önceden ITO alttaş üzerine üretilen 1 cmx1cm CuInS₂ ince filmi 300 °C sıcaklıkta 24 paso In₂S₃ ile kaplanmıştır. Sıvı gönderme debisi 1 ml/dk'dır. Oluşturulan fotoelektrot yapısının dayanımı anlamak için ardışık yirmi kez aydınlık ve yirmi kez karanlık koşullarda ölçüm alınmıştır. Akım yoğunluğu-voltaj ölçümleri 0,35 W/cm² ışık şiddeti altında alınmıştır.

6.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma

Üretilen STO 1/In₂S₃ fotoelektrotun daha önceki bölümlerde verilen deneysel yöntem kullanılarak fotoelektrokimyasal performansları incelenmiştir. Çizelge 6.1'de fotoelektrokimyasal ölçüm öncesi ve art arda yirmi kez ölçüm alındıktan sonra STO 1/In₂S₃ heteroeklem elektrotların EDS analiz sonuçları verilmiştir. Ölçüm öncesi ve sonrası indiyum elementinde azalma görülürken buna karşın bakır elementinde artış gözlemlenmiştir. Ayrıca film yapısındaki oksijen elementi yüzdesinin ölçüm sonunda arttığı görülmektedir. Bunun sebebi olarak akım yoğunluğu-voltaj ölçümü sonrasında oluşturulan fotoelektrodun oksitlendiği söylenebilir.

Çizelge 6.1 STO 1/In₂S₃ fotoelektrodunun fotoelektrokimyasal ölçüm ölcesi ve sonrası EDS elementel analizi

Örnek	Cl	C	O	Cu	In	S
Ölçüm öncesi	5,57	19,28	5,08	13,4	23,15	36,07
Ölçüm sonrası	2,33	16,59	13,91	19,72	14,55	33,27

XPS ile gerçekleştirilen ölçüm öncesi ve sonrasında yüzey elementel kompozisyon analizi incelendiğinde yüzeydeki elementel indiyum konsantrasyonun ölçümler sırasında azaldığı, CuInS₂ ince filminden gelen bakırın ise yüzeyde kümelenildiği görülmektedir. Çizelge 6.2'de verilen XPS elementel yüzey analizinde bakır elementinin ardışık ölçümler öncesinde yüzeyde bulunmadığı görülmüştür. Bu sonuç spreylendirme yöntemi ile CuInS₂ yüzeyine kaplanan In₂S₃ ince filminin konformal bir şekilde kaplandığını göstermektedir.

Çizelge 6.2 STO 1/In₂S₃ fotoelektrodunun fotoelektrokimyasal ölçüm öncesi ve sonrası XPS yüzey elementel kompozisyon analizi

Örnek	O	C	In	Cl	Cu	S
Ölçüm öncesi	19,8	38,2	8,5	1,1	-	5,8
Ölçüm sonrası	42,3	27,8	23,1	-	11,1	22,5

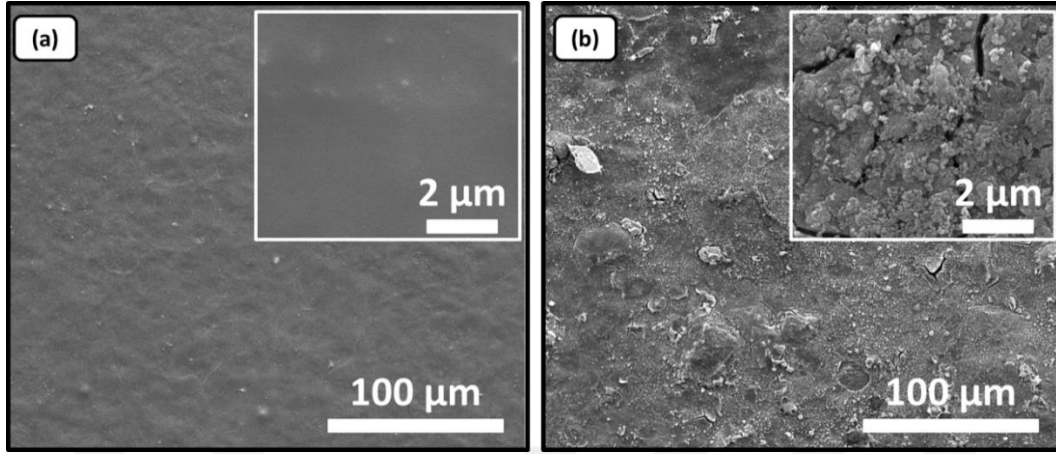
Çizelge 6.1'deki EDX verileri ve Çizelge 6.2'deki XPS verileri göz önüne alındığında indiyum sülfür ince filminin zaman içerisinde bozulduğu ve ölçümler ile birlikte yüzeye bakır elementinin biriktiği ve indiyum elementinin yapıdan uzaklaştığı anlaşılmaktadır. Bu durum birinci bölümde tartışıldığı üzere fotoelektrokimyasal ölçümler sırasında indiyum atomunun filmin derin kısımlarından yüzeye doğru difüze olduğu ve burada kimyasal çözünmenin gerçekleştiği hipotezini desteklemektedir.

Şekil 6.1'de CuInS₂/In₂S₃ ölçüm öncesi ve sonrası SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.1 (a)'da ölçüm öncesi SEM görüntüsü incelendiğinde In₂S₃ filmin düzgün bir şekilde CuInS₂ üzerine kaplandığı, herhangi bir çatlak ve morfolojik kusurun bulunmadığı kolaylıkla görülebilmektedir.

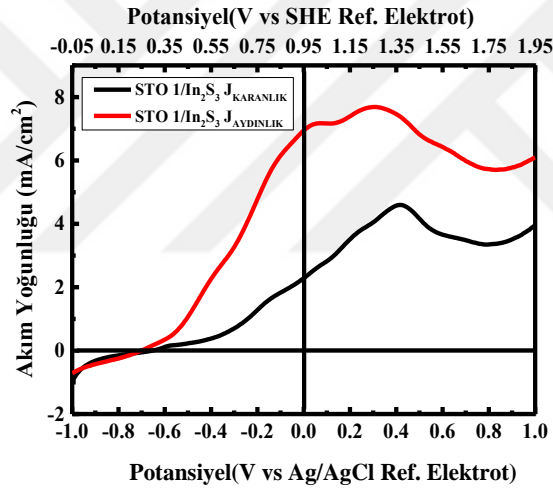
Şekil 6.1 (b)'de ise ardışık ölçümler sonrası yüzey morfolojisi incelendiğinde çatlak ve yüzeyde topaklanmalar görünmektedir. Ancak bu çatlak oluşumu In₂S₃ kaplanmadan yapılan ardışık ölçüm sonrasında gözlemlenen kırılmalardan çok daha az miktardadır. Oluşturulan CuInS₂/In₂S₃ yapısının ölçümler sırasında uygulanan voltaj altında katı/sıvı arayüzeyinde gerilmeler oluşturduğu ve yüzeyde çatlaklar meydana getirdiği düşünülmektedir. Bu çatlaklar yolu ile bakır atomlarının yüzeye ulaşım kümelendiği ve yüzey morfolojisini ciddi anlamda değiştirdikleri görülmektedir.

CuInS₂/In₂S₃ -1 ile 1 volt (Ag/AgCl) arası elde edilen ilk aydınlık ve karanlık ölçümlerin sonunda tez kapsamında yürütülen önceki çalışmalara kıyasla foto akım yoğunluğunun oldukça yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 6.2). Bunun sonucu olarak 0,2 volt değerinde 0,5 gibi yüksek bir foto çevrim verim değeri elde edilmiştir (Şekil 6.3). Bu değer indiyum sülfür kaplanmamış örneğin verim değerinden (%0,06) yaklaşık on kat daha fazladır. Ayrıca CuInS₂/In₂S₃ yapısının

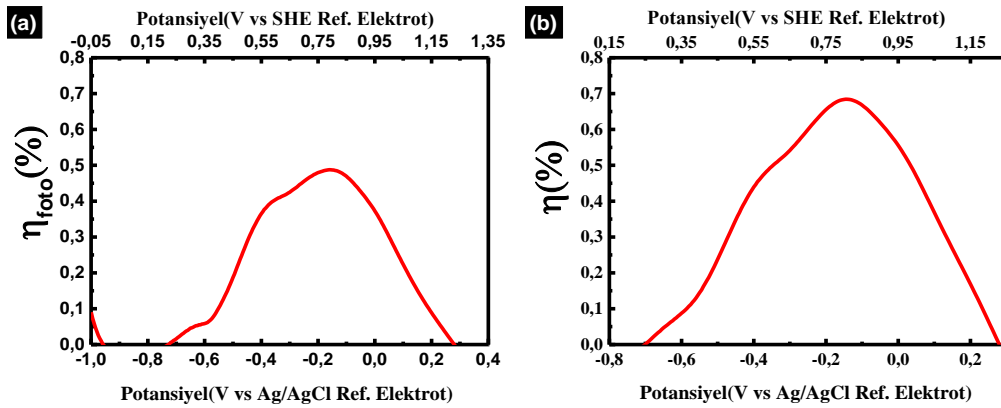
aydınlık altında gösterdiği akım yoğunluklarında yüksek olması sebebiyle çevrim verimlerinin % 0,7'e kadar ulaştığı görülmektedir.



Şekil 6.1 Ölçüm öncesi (a) ve sonrası (b) CuInS₂/In₂S₃ fotoelektrot yapısının morfolojik değişimleri

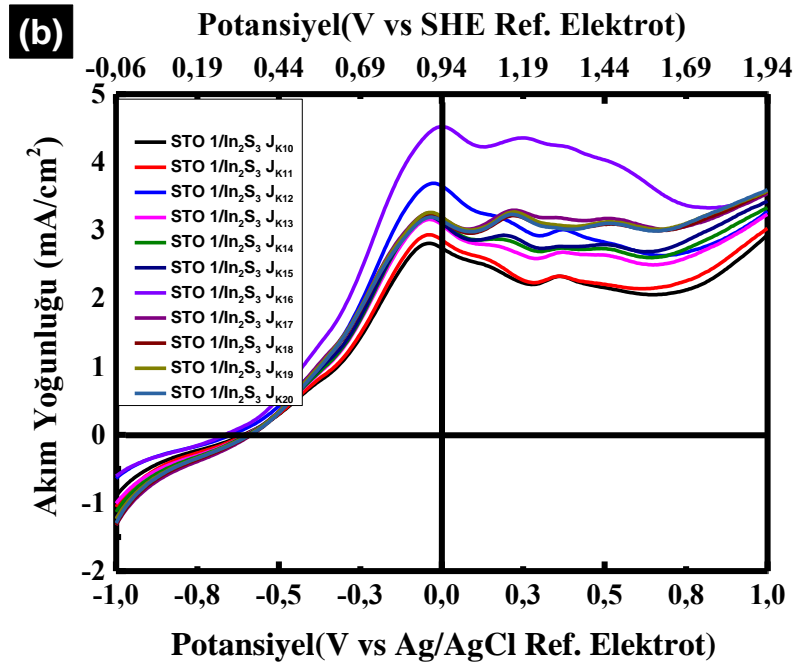
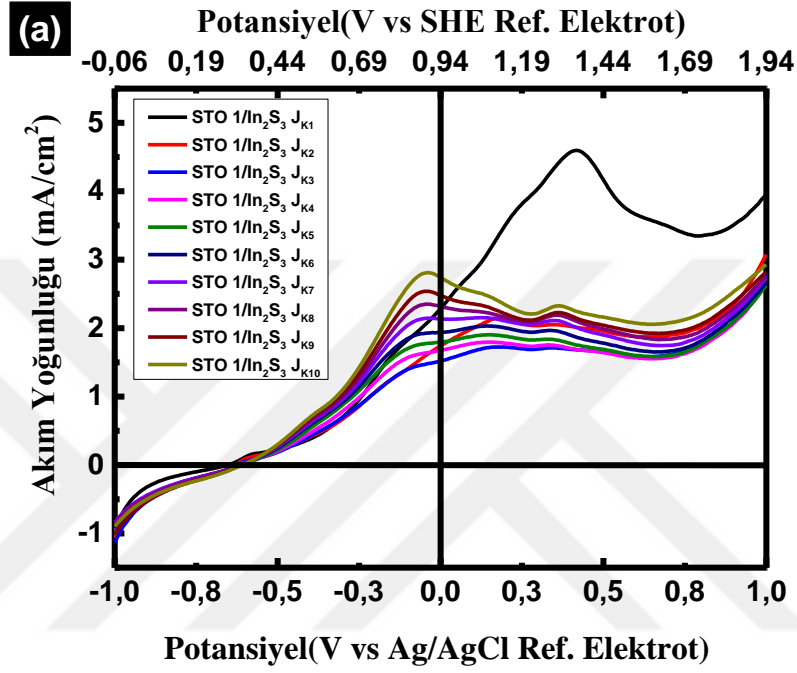


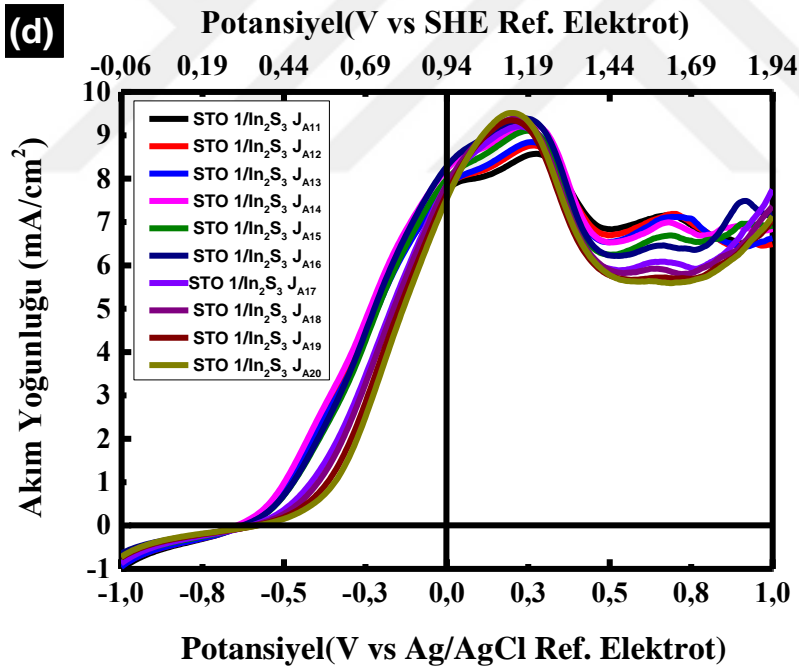
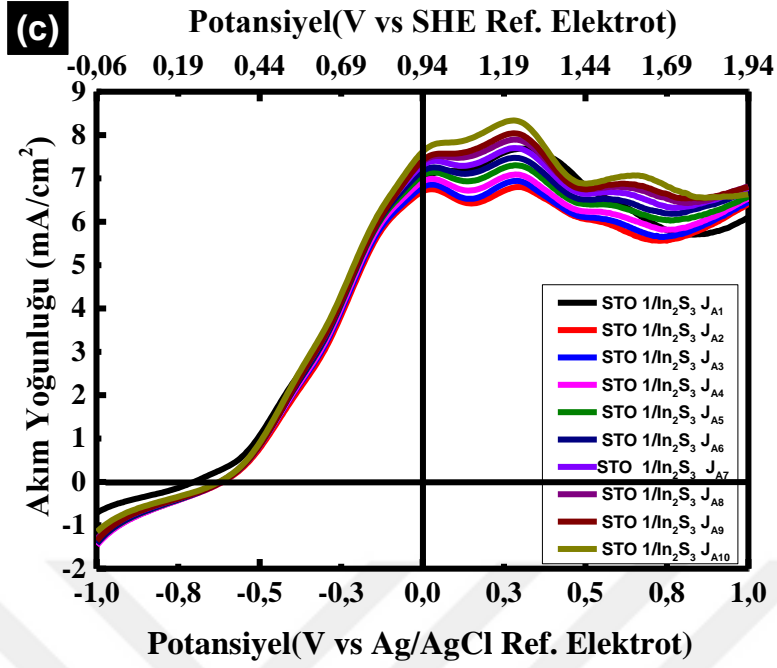
Şekil 6.2 STO 1/In₂S₃ fotoelektrodun aydınlık ve karanlık altındaki akım yoğunlukları

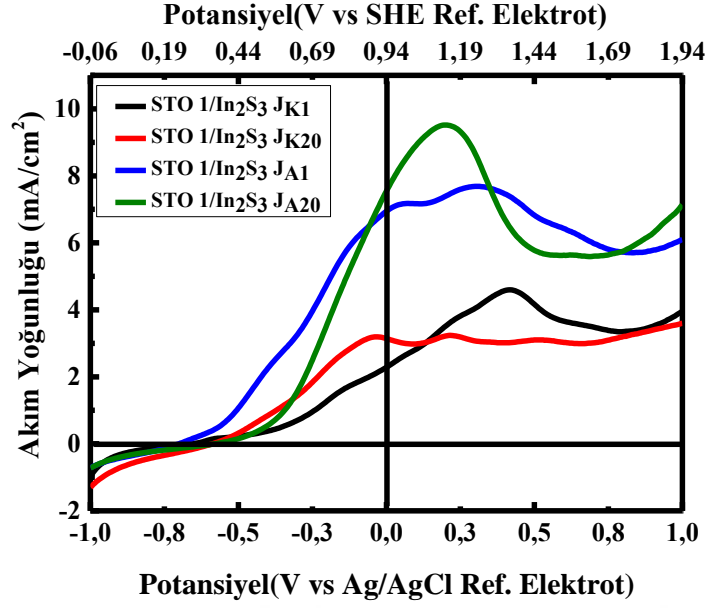


Şekil 6.3 STO 1/In₂S₃ fotoelektrotunun (a) foto çevrim verim, (b) çevrim verimi

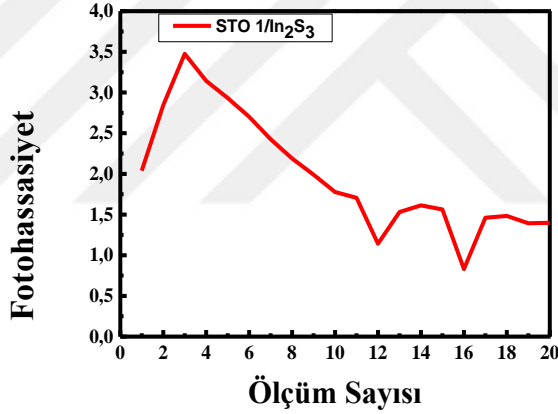
Şekil 6.4'de $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ fotoelektrotunun aydınlık ve karanlık altındaki ardışık ölçümleri verilmiştir. Karanlık altındaki akım yoğunluklarının üçüncü ölçüme kadar azaldığı sonrasında ise arttığı gözlemlenmiştir. Diğer yandan aydınlık altındaki akım yoğunluğu değerlerinin ölçüm sayısı ile birlikte artıp azaldığı bu yüzden Şekil 6.5'de verilen ftohassasiyet değerinde dalgalanmalar meydana getirdiği görülmektedir.







Şekil 6.4 Aydınlık ve karanlık altındaki akım yoğunluğu değişimleri



Şekil 6.5 $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ yapısının ardışık ölçümler ile fotohassasiyet değişimi

Sonuç olarak spreylendirme yöntemi ile üretilmiş $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ yapısının fotoelektrokimyasal güneş pili performansı incelendiğinde aydınlık ve karanlık akım yoğunluklarının farkının CuInS_2 fotoelektrotlara kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Elde edilen bu sonuç literatür ile uyum içerisindedir (Gunawan ve diğ., 2015; Gunawan ve diğ., 2017).



7. SPREY PİROLİZ SONRASI HIZLI TAVLAMA TEKNİĞİ UYGULANMIŞ BAKIR İNDİYUM SÜLFÜR İNCE FİMLERİ FOTOELEKTROKİMYASAL GÜNEŞ PİLİ PERFORMANSLARI

7.1 Giriş

Tezin bu bölümünde sprej piroliz metodu ile üretilen bakır indiyum sülfür ince filmlerin hızlı tavlama tekniği sonrası fotoelektrokimyasal güneş pili performansları incelenmiştir. İnce filmlere uygulanan tavlama işlemleri çeşitli amaçlar ile yapılabilmektedir. Bu amaçlar incelendiğinde başlıca filmin direnç değerlerinin yükselmesine sebep olan küçük taneli yapıyı yüksek sıcaklıklarda büyütme ve filmin homojenliğini sağlamak olduğu görülmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda uygulanan tavlama işlemi ile ince film katmanlarının birbirleri ile olan arayüzey kuvveti artırılıp filmlerin birbirlerine daha iyi tutunması sağlanmaktadır. Bu sebeplerden dolayı tavlama işlemi ince filmler için büyük avantajlar barındırmaktadır. Örneğin; grubumuz tarafından gerçekleştirilen önceki çalışmada güneş pilleri soğurucu tabaka olarak üretilen Cu(In,Ga)S_2 ince filminin tavlama ile değişen özellikleri çalışılmıştır (Aydın ve diğ., 2014). Bu çalışmada tavlama sıcaklığının değişiminin morfolojiyi, film iletkenliğini ve özellikle Cu/(In+Ga) gibi elementel oranların dramatik olarak değiştiği gözlemlenmiştir.

Fotoelektrokimyasal güneş pillerinde kullanılan CuInS_2 ince filmlerde ise tavlama işleminin literatürdeki birçok çalışmada kullanıldığı rapor edilmiştir (Septina ve diğ., 2017, İkade ve diğ., 2013). Bu konu ile yapılan en kapsamlı çalışma İkade ve diğ., sprej piroliz yöntemi ile kaplanan CuInS_2 filmleri 500 ve 600 °C tavlama ve değişen fotoelektrokimyasal güneş pili performanslarını rapor etmişlerdir (İkade ve diğ., 2013).

Diğer bir çalışmada ise Tang ve diğ., farklı kalınlıklarda elektrobiriktirme yöntemiyle üretilen CuInS_2 ince filmleri 500 °C'de tavlama ve fotohassasiyet bakımından yüksek değerler elde edilmiştir (Tang ve diğ., 2014).

Bu motivasyon ve daha önce yaptığımız çalışmalar ışığında spreylendirilmiş STO 1 stokiyometrisinde ürettiğimiz CIS filmler azot ortamında 600 °C kadar tavllanmış ve daha sonrasında In_2S_3 ile kaplanarak fotoelektrokimyasal güneş pili performansındaki değişimler incelenmiştir.

7.2 Deneysel Yöntemler

ITO alttaşı üzerine kaplanan STO 1 ince filmi azot ortamında Vaksis/Midyat RTA sistemi kullanılarak 5 °C/s ısıtma hızı ile 600 °C iki dakika boyunca tavllanmış ve oda sıcaklığında dengeye gelmesi beklenmiştir. Ardından örnekler üzerine bir önceki bölümünde verilen parametreler kullanılarak In_2S_3 filmler spreylendirilmiştir. Akım yoğunluğu-voltaj ölçümleri 0,35 W/cm² ışık şiddeti altında 0,05 molar Na_2S ve 0,95 molar Na_2SO_3 elektrolit çözeltisi ile alınmıştır.

7.3 Bulgular, Sonuçlar ve Tartışma

Çizelge 7.1’de tavlama öncesi, sonrası ve In_2S_3 ile kaplanmış olan fotoelektrotların EDS elementel analizi verilmiştir. Elde edilen veriler neticesinde CuInS_2 filminin tavlama işlemi öncesi ve sonrasında element yüzdeleri anlamında ciddi değişiklikler yaşandığı görülmektedir. Isıl işlem uygulanmış CuInS_2 filmlerinde bakır, sülfür oranlarının da artışlar buna karşın klor, oksijen ve indiyum element yüzdelerinde ise azalmalar olduğu görülmüştür.

Çizelge 7.1 Tavlama öncesi, sonrası ve In_2S_3 kaplanması ile birlikte elde edilen EDS elementel yüzdeler

Örnek	C	O	S	Cl	In	Cu
STO 1	14,11	30,16	19,83	6,42	13,57	15,91
STO 1 (tav)	23,56	13,9	24,83	0,59	13,15	23,97
STO 1(tav)/ In_2S_3	17,55	5,08	36,15	5,21	22,49	13,52

Çizelge 7.2’de verilen Cu/In ve S/Cu oranları incelendiğinde filmde tavlama işlemi ile birlikte bu oranlardaki değişime göze çarpmaktadır. Cu/In oranının tavlama işlemi ile birlikte 1,17’den 1,82’ye arttığı buna karşın S/Cu oranının 1,23’den 1,04’e azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar literatürde verilen sonuçlar ile uyum gösterdiği görülmektedir (Aydın ve diğ., 2014). S/(Cu+In) oranının tavlama işlemi sonrasında ise aynı oranda olduğu görülmektedir. Bakır elementinin yüksek sıcaklıklarda diğer elementlere göre difüzyon katsayısının yüksek oluşu ile birlikte yapıdan yüzeye

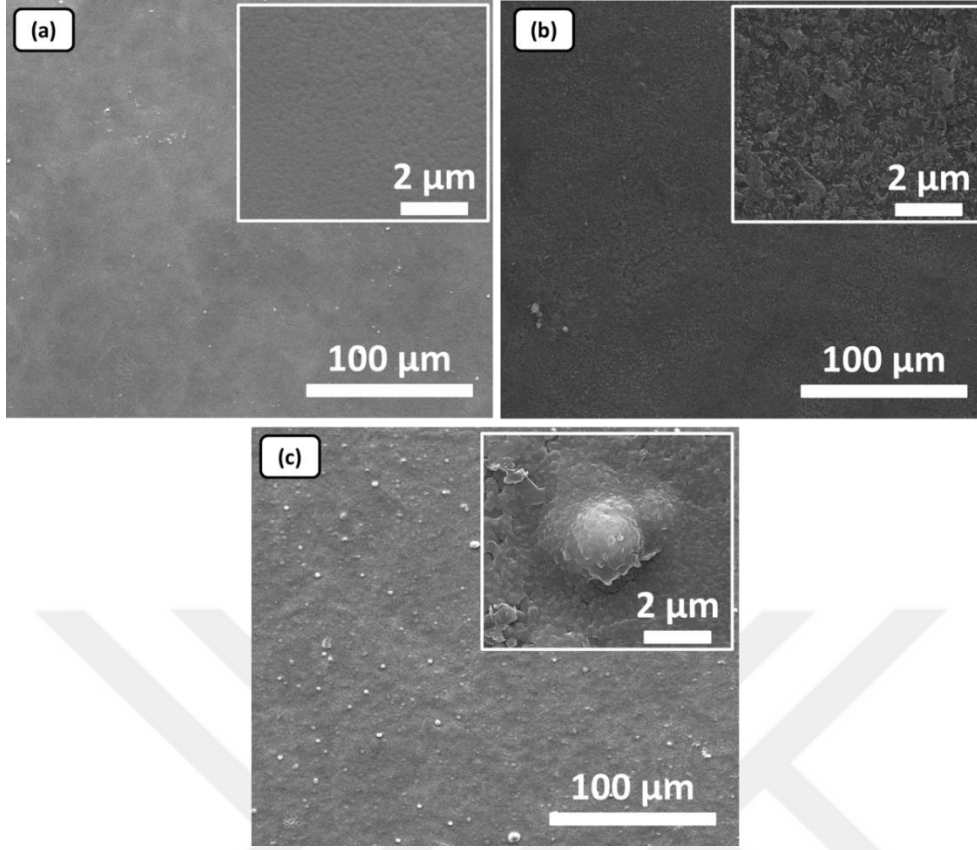
doğru hareket ettiği ve sülfür ile yüzeyde bakır zengini bölgeler yarattığı dşnlmektedir. Ayrıca yüzeyde sıcaklık ile Cu_xS iletken fazlarının da oluşunu muhtemeldir. Isıl işlemi uygulanmış $CuInS_2$ ince filmlerinin In_2S_3 ile kaplaması ile elde edilen EDS element yüzdeleri incelendiğinde In_2S_3 stokiyometrisinin normale yakın olmasına rağmen bakır elementinin varlığı göze çarpmaktadır. Bunun sebebi 300 °C gerçekleştirilen spre y pirolizin $CuInS_2/In_2S_3$ yapısında $CuInS_2$ 'den gelen bakır elementinin yüksek difüzyon katsayısı sebebiyle In_2S_3 film içerisine difüze etmesi ve bu yapıda bulunması ile açıklanabilir.

Çizelge 7.2 Tavlama ncesi ve sonrası Cu/In, S/Cu ve S/(Cu+In) oranları

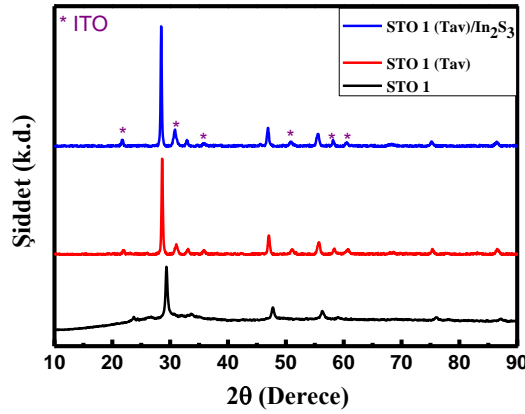
rnek	Cu/In	S/Cu	S/(Cu+In)
STO 1	1,17	1,23	0,67
STO 1 (tav)	1,82	1,04	0,67

şekil 7.1'de verilen SEM görüntülerinde tavlama öncesi ve sonrası yüzey morfolojisinde önemli değişiklikler göze çarpmaktadır. Tavlama ncesi spre y piroliz yöntemi ile kaplanan $CuInS_2$ ince filmlerinin yüzeyinde oluşan topakların tavlama işlemi ile birlikte ortadan kalktığı (şekil 7.1 (c), (a)) ve yüzeyde bakırın difüzyonu ile oluşan ince kristallerin oluşunu görülmektedir. Elde edilen bu görüntüler EDS verileri ile uyum göstermektedir. Ayrıca şekil 7.1 (a)'da verilen $CuInS_2/In_2S_3$ yapısının SEM görüntüsünde spre y piroliz yöntemi ile kaplanan In_2S_3 ince filminin konformal bir şekilde $CuInS_2$ yüzeyine kaplandığı görülmüştür.

şekil 7.2'de verilen XRD analizleri incelendiğinde elde edilen bütün filmlerin $CuInS_2$ fazı olduğu görülmektedir. Tavlama işlemi ile birlikte $CuInS_2$ yapısının temel düzlemi olan (112) şiddetinin tavlama işlemi ile arttığı ve bununla birlikte kristalleşmenin ikinci ısıl işlemi ile daha muhtemel olduğu söylenebilir. Bu sonucun Ikade ve diğ., yaptığı çalışma ile uyum sağladığı görülmektedir (Ikade ve diğ., 2013).



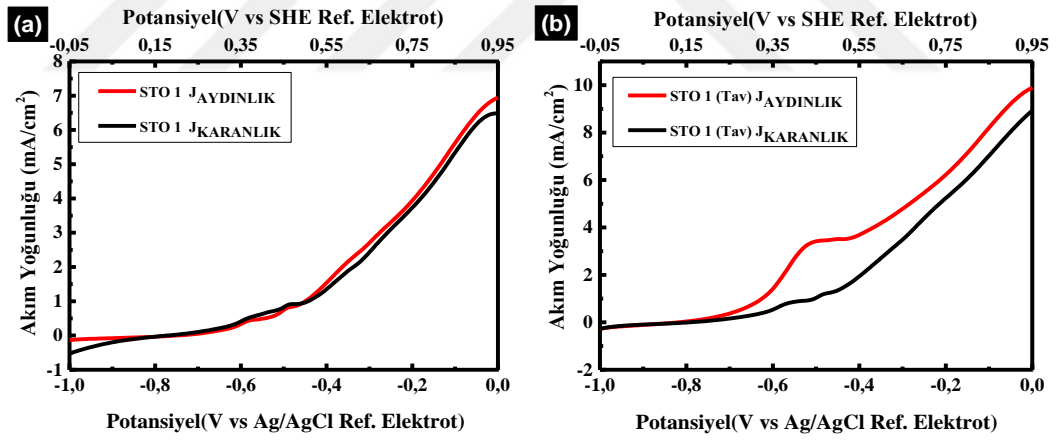
Şekil 7.1 (a) Isıl işlemi uygulanmış CuInS_2 ince filmi üstüne kaplanan In_2S_3 ince filminin, (b) Isıl işlem uygulanmış CuInS_2 ince filminin, (c) Isıl işlem uygulanmamış CuInS_2 ince filminin SEM görüntüleri



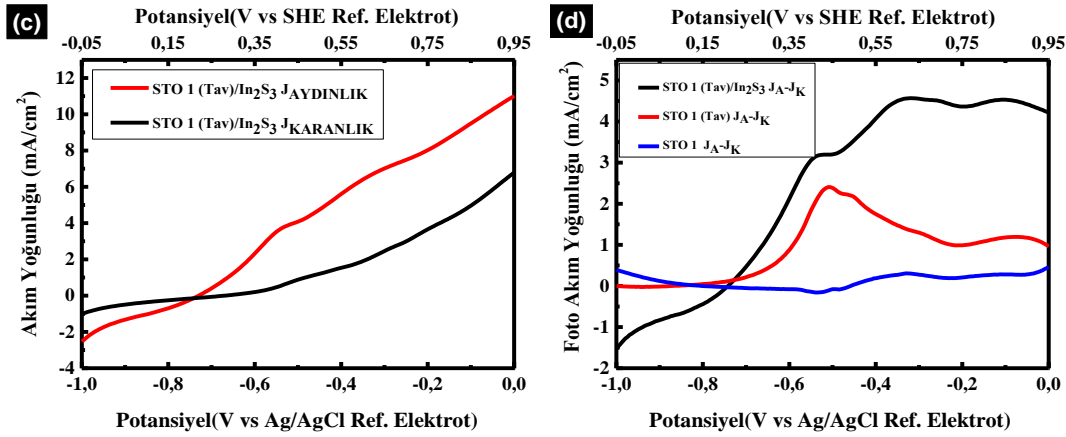
Şekil 7.2 (a) Isıl işlemi uygulanmış CuInS_2 ince filmi üstüne kaplanan In_2S_3 ince filminin, (b) Isıl işlem uygulanmış CuInS_2 ince filminin, (c) Isıl işlem uygulanmamış CuInS_2 ince filminin XRD analizleri

Şekil 7.3’de örneklerin aydınlık ve karanlık koşullarda elde edilen akım yoğunlukları verilmiştir. Isıl işlem uygulanmamış CuInS_2 fotoelektrotlarının aydınlık ve karanlık koşullarındaki akım yoğunluklarının birbirine oldukça yakın

olduğu (Şekil 7.3(a)), buna karşın tavlama işlemi uygulanmış CuInS_2 fotoelektrotlarında aydınlık ve karanlık akım yoğunluklarında ciddi bir artış olduğu görülmektedir(Şekil 7.3(b)). Tavlama işlemi uygulanmış CuInS_2 fotoelektrot üzerine spreyle piroliz yöntemiyle kaplanan In_2S_3 ince filminin fotoelektrot akım yoğunluklarına ciddi katkılar yaptığı görülmektedir (Şekil 7.3 (c), (d)). Bu filmin fotohassasiyet ve aydınlık akım yoğunluklarında artma sağladıkları literatürde verilmiştir (Gunawan ve diğ., 2015). Bunun temel sebebi CuInS_2 ile oluşturdukları eklem sayesinde aydınlanma altında ince filmlerde oluşan elektron-boşluk çiftinin daha kolay bir şekilde arayüzeye iletilip suyun indirgenme ve yükseltgeneme tepkilerine katılmasıdır. Ayrıca voltaj-akım yoğunlukları ölçümlerinde bozulmaya oldukça meyilli olan CuInS_2 yapısını kimyasal bakımdan koruyarak fotoelektrot stabilitesini sağlamaktadır. Ayrıca Çizelge 7.3’de verilen Cu/In oranları dikkate alındığında tavlama işlemiyle birlikte bu oranın arttığı ve buna paralel olarak aydınlık ve karanlık akım yoğunlukları farkında tavlama işlemi ile arttığı görülmektedir. Bu sonuç tezin ilk bölümünde gerçekleştirilen stokiometri çalışması ile uyum içerisindedir.



Şekil 7.3 Örneklerin aydınlık ve karanlık koşullar altındaki akım yoğunlukları (a) STO 1, (b) STO 1(Tav), (c) STO 1(Tav)/ In_2S_3 , (d) Aydınlık ve karanlık akım yoğunlukları farkları



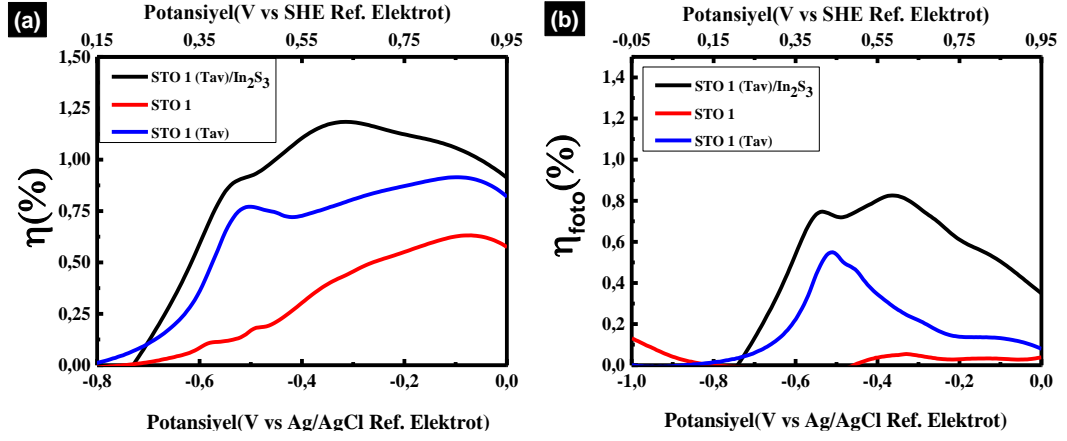
Şekil 7.3 Örneklerin aydınlık ve karanlık koşullar altındaki akım yoğunlukları (a) STO 1, (b) STO 1(Tav), (c) STO 1(Tav)/ In₂S₃, (d) Aydınlık ve karanlık akım yoğunlukları farkları (devam)

Çizelge 7.4’de verilen ftohassasiyet değerleri incelendiğinde ise CuInS₂ ince filminin tavlama işlemi sonrası ftohassasiyet değerinin 0,07’den 0,11’e kadar arttığı görülmüştür. İkinci bir kaplama ile bu değer 0,62 gibi oldukça yüksek bir değere ulaştığı ve bununla birlikte tez kapsamında yürütülen çalışmalar içerisinde en yüksek ftohassasiyet değeri olduğu görülmektedir.

Çizelge 7.4 (a) Isıl işlemi uygulanmış CuInS₂ ince filmi üstüne kaplanan In₂S₃ ince filminin, (b) Isıl işlem uygulanmış CuInS₂ ince filminin, (c) Isıl işlem uygulanmamış CuInS₂ ince filminin aydınlık ve karanlık koşullarda ölçümler sonucu ortaya çıkan ftohassasiyet değerleri

Örnek	Ftohassasiyet
STO 1	0,07
STO 1 (tav)	0,11
STO 1(tav)/In ₂ S ₃	0,62

Şekil 7.4’de verilen çevrim verimleri dikkate alındığında elde edilebilen maksimum çevrim veriminin (Şekil 7.4(a)) CuInS₂(Tav)/In₂S₃ fotoelektrotundan sağlandığı görülmektedir. Bununla birlikte CuInS₂ ince filmlerin tavlama etkisiyle verimlerindeki artış kayda değerdir. Ayrıca Şekil 7.4(b)’de verilen fotoçevrim verimlerinde ise CuInS₂(Tav)/In₂S₃ yapısının maksimum ftohassasiyet sağladığı ve verimlerinin % 0,8’e kadar ulaştığı görülmektedir. Bu verim değerini % 0,5 ile tavllanmış CuInS₂fotoelektrotu takip etmektedir.



Şekil 7.4 (a) STO 1, STO 1(Tav) ve STO 1(Tav)/In₂S₃ fotoelektrotlarının elde edilebilecek maksimum çevrim verimleri, (b) STO 1, STO 1(tav) ve STO 1(Tav)/In₂S₃ fotoelektrotlarının foto çevrim verimleri

Sonuç olarak CuInS₂ ince filmlerinin ikinci tavlama işlemi ile elementel ve morfolojik yapısının ciddi anlamda değiştiği ve bu değişme ile fotoelektrokimyasal hücre performanslarının arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca tavlama işlemi uygulanmış bakır indiyum sülfür fotoelektrotların ikinci bir yarıiletkenle kaplanması sonucu fotohassasiyet ve akım yoğunluğu arttığı görülmüştür.



8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez kapsamında bakır indiyum sülfür fotoelektrotların üretimi için maliyet etkin spreylendirme yöntemi kullanılmıştır. İlk bölümünde spreylendirme ön çözeltisindeki indiyum ve sülfür derişimleri değiştirilerek farklı stokiometrilere filmler elde edilmiştir. Üretilen filmlerin EDS elementel analizleri incelendiğinde bütün filmlerin beklendiği üzere bakır zengini olduğu görülmüştür. Filmlerdeki Cu/In oranının artması ile film yüzeylerinde kristallenme artmıştır. Elde edilen örneklerin n-tipi fotoanot olarak davrandığı görülmüştür. Ayrıca örneklerde karanlık akım yoğunluğu söz konusudur. Bunun sebebi olarak kullanılan elektrolitin içerdiği sülfür ve sülfat temelli iyonların uygulanan voltaj altında yarıiletken yüzeyinde tepkimeye girmesinden kaynaklandığı düşünölmektedir. Bunlara ek olarak artan Cu/In oranı ile fotoelektrotların fotohassasiyeti ve fotoçevrim verimleri artmış ancak akım yoğunluğu-voltaj ölçümleri sırasında STO 1 örneği haricinde diğer örneklerimiz bozulmuştur. Bu durum S/Cu oranının örneklerin dayanımında önemli olduğunu göstermiştir. Başka bir deyişle S/Cu oranının en yüksek olduğu STO 1 örneği ölçümler sonrası dökölmeden yüzeyde kalırken diğerlerinin bozulduğu saptanmıştır. Bunun üzerine STO 1 örneği ardışık ölçümlere tabi tutulmuş ve alınan ölçümler sonunda aydınlık akım yoğunluğunun arttığı buna karşın karanlık akım yoğunluğunun giderek azaldığı gözlemlenmiştir. Ölçüm sonrasında yapılan SEM analizi filmlerin yüzeyinde derin çatlakların olduğunu göstermiştir. EDS analiz sonuçları incelendiğinde Cu/In oranının ölçüm sonunda arttığı ve bununla birlikte muhtemelen indiyum elementinin fotoelektrot yüzeyinde bozunmaya uğramasından kaynaklandığı düşünölmektedir.

Tezin ikinci bölümünde spreylendirme yöntemiyle kaplanan ince filmlerin paso sayıları değiştirilerek farklı kalınlıklarda fotoelektrotlar elde edilmiştir. Paso sayısının artmasıyla birlikte film içerisindeki Cu/In oranının arttığı ve bununla birlikte fotohassasiyet ve fotoçevrim verimlerinin de artış gösterdiği görülmüştür. Ayrıca Cu/In oranı gibi artan paso sayısı ile S/Cu oranının da arttığı ve böylece üretilen filmlerin yüzeylerinde topaklar olduğu görölmektedir. Artan kalınlıklar ile

fotohassasiyetin, fotoakım yoğunluğunun arttığı ve bununla birlikte fotoçevrim verimlerinde daha yüksek değerlerin elde edildiği gözlemlenmiştir.

Tez kapsamında ayrıca sprej piroliz ön çözeltisine farklı derişimlerde galyum tuzu eklenmiş ve farklı galyum miktarlarına sahip bakır indiyum sülfür ince filmler üretilmiştir. Üretilen filmlerdeki Cu/(Ga+In) oranının artması ile yasak bölge bant aralığının ve XRD görülen pik şiddetlerinin arttığı görülmüştür. Eklenen galyum miktarı ile fotohassasiyet ve fotoçevrim verimlerinde artış görülmüş ve böylece uygulanan ışığa daha hassas fotoelektrotlar üretilmiştir.

Tez kapsamında yürütölen bir başka çalışmada ise bakır indiyum sülfür ince filmleri içerisine eklenen çinko miktarlarının değişmesi ile birlikte farklı verimlere ve fotohassasiyetlere sahip fotoelektrotlar üretilmiştir. Artan çinko miktarları ile yasak bölge bant aralığının arttığı görülmüştür. Kristallenmenin ise belirli bir çinko katkısının üzerinde giderek azaldığı saptanmıştır. Ayrıca aydınlık ve karanlık koşullar altında alınan akım yoğunluğu-voltaj ölçümlerinde % 1 ve % 5 çinko katkılı örneklerin aydınlık ve karanlık akım yoğunluklarının arttığı, buna karşın % 10 katkılı örnekte akım yoğunluklarının katkısız örneğe göre daha az olduğu tespit edilmiştir. Foto çevrim verimleri açısından % 1 çinko katkılı örneğin katkılanmamış Zn-0 örneğine göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Bölüm altıda bakır indiyum sülfür ince filmlerinin fotoçevrim verimlerini ve dayanımlarını arttırmak amacıyla için sprej piroliz yöntemi ile ikinci tabaka olarak In_2S_3 ince filmler kaplanmıştır. In_2S_3 ince filminin konformal bir şekilde yüzeye kaplandığı ve korozyona karşı tekli bakır indiyum sülfür filmine göre dayanımı arttırdığı gözlemlenmiştir. Tezin ilk bölümünde S/Cu oranı 1,38 olan STO 1 örneğinin -1 ile 0 volt arası on aydınlık ve on karanlık koşullarda alınan ölçümler sonunda bozulduğu görülmüştür. Buna karşın indiyum sülfür ile kaplanan STO 1 stokiyometrisi -1 ile 1 volt arasında yirmi aydınlık, yirmi karanlık koşullarda ölçümler alınmış ve ölçüm sonunda filmde gözle görülür bir dökölme gözlemlenmemiştir. Ölçüm sayısı ile birlikte aydınlık ve karanlık akım yoğunluklarının değiştiğı, fotohassasiyet değerinin ilk beş ölçüm sonunda düştüğü görölmektedir. SEM görüntüleri ve EDS elementel analizleri incelendiğinde indiyum sülfür filmlerinde çatlamalar ve yüzeyde topaklanmalar dikkate çarpmıştır. İndiyum elementi tezin ilk bölümünde olduğu gibi yüzeyden ayrılmış ve arkasında bakır

zengini bir bölge bırakmıştır. Her ne kadar filmlerde bozulmalar görülse de fotohassasiyet, dayanım ve fotoçevrim verimindeki artış kayda değerdir.

Son bölümde ise STO 1 stokiyometrisi sahip elektrotlar bu bölümde tavlama işlemine tabi tutulmuş ve fotoelektrokimyasal güneş pili performansları çalışılmıştır. Ayrıca tavlanan örnekler üzerine In_2S_3 kaplanarak fotoelektrokimyasal performansın değişimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde tavlama işlemi uygulanan bakır indiyum sülfür filmlerinde yüzeydeki topaklarda azalma, kristallenmede ise artış gözlemlenmiştir. Ayrıca film stokiyometrisi olarak Cu/In oranı uygulanan tavlama işlemi ile artmış ve bakır ve sülfürce zengin filmler elde edilmiştir. Elde edilen tavllanmış filmlerde fotohassasiyet artmış fotoçevrim verimi ise yaklaşık on kat artarak % 0,5 değerine ulaşmıştır. Ayrıca tavllanmış bakır indiyum sülfür filmi üzerine kaplanan indiyum sülfür ile elde edilen çok katmanlı fotoelektrotta % 0,8'e ulaşmıştır. CuInS_2 (tavlanmış)/ In_2S_3 elektrotların aydınlık altındaki maksimum çevrim verimi ise % 1,25'e yaklaşmıştır.



KAYNAKLAR

- Albin, D.S., Risbud, S.H.,** (1987). Spray pyrolysis processing of optoelectronic materials, *Advanced Ceramic Materials*, 2, 243-252.
- Arya, S.P.S., Hintermann, H.E.,** (1990). Growth of YBaCuO superconducting thin films by ultrasonic spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 193, 841-846.
- Aydin, E., Sankir, N.D.,** (2012a). Ultrasonic spray deposition of CuInS₂ absorber thin films: Effect of Nozzle Frequency, *J. Optoelektron. Adv. Mater.*, 15, 14-21.
- Aydin, E., Ugur, E., Sankir, N.D.,** (2012b). Solar Cell Performance of Spray Pyrolyzed Copper Indium Sul de Thin Film Absorbers: Effects of Gallium Incorporation. 2012 Poster
- Aydin, E., Sankir, M., Sankir, N.D.,** (2014). Conventional and rapid thermal annealing of spray pyrolyzed copper indium gallium sulfide thin films. *J. Alloy. Compunds*, 615, 461-468.
- Awad, NK., Ashour, EA., Allam, NK.,** (2014). Recent advances in the use of metal oxide- based photocathodes for solar fuel production, *J. Renew. Sustain Energy*, 6, 22702–22721.
- Balkenende, A.R., Bogaerts, A., Scholtz, J.J., Tijburg, R.R.M., Willems, H.X.,** (1996). Thin MgO layers for effective hopping transport of electrons, *Philips Journal of Research*, 50, 365-373.
- Bär, M., Bohne, W., Röhrich, J., Strub, E., Lindner, S., Lux-Steiner, MC., Fischer, CH., Niesen, TP., Karg, F.,** (2004). Determination of the band gap depth profile of the pentenary Cu(In(1-x)Ga_x)(S_ySe(1-y))₂ chalcopyrite from its composition gradient, *J. Appl. Phys.*, 96, 3857–3860.
- Calixto, ME., Sebastian, PJ., Bhattacharya, RN., Noufi, R.,** (1999). Compositional and optoelectronic properties of CIS and CIGS thin films formed by electrodeposition, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, 59, 75-84.
- Chang, H-H., Ueng, H-Y., Zhong, T-X.,** (2000). New perspectives of defect physics and defect chemistry for copper ternary chalcopyrite semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 39, 399-401.
- Chamberlin, R. R., Skarman, J.S.,** (1966). Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Films, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 86-89.
- Chen, C.H., Kelder, E.M., van der Put, P. J. J. M., Schoonman, J.,** (1996). Morphology control of thin LiCoO₂ films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique, *J. Appl. Phys.*, 6, 765-771.

- Chen, Z., T. Deutsch, H. Dinh, K. Domen, K. Emery, A. Forman, N. Gaillard, R. Garland, C. Heske, T. Jaramillo, A. Kleiman-Shwarscstein, E. Miller, K. Takanabe and J. Turner,** in Photoelectrochemical Water Splitting, Springer New York, 2013, DOI: 10.1007/978-1-4614-8298-7_1, ch. 1, pp. 1-5.)
- Cheng, K-W., Wu, Y-C., Hu, Y-Y.,** (2013). Ternary CuInS₂ photoelectrodes created using the sulfurization of Cu-In metal precursors for photoelectrochemical applications, *Materials Research Bulletin*, 48, 2457-2468.
- Chen, SY., Gong, XG., Wei, SH.,** (2007). Band-structure anomalies of the chalcopyrite semiconductors CuGaX₂ versus AgGaX₂ (X=S and Se) and their alloys. *Phys. Rev. B.*, 75, 205209 (1-9).
- Conti, J. H., Beamon, J. A., Napolitano, S., Schaal, A. M., Westfall, L.,** (2013). International Energy Outlook. Energy Information Administration, Washington, DC, USA.
- de Levie, R.,** (1999). The electrolysis of water, *J. Electroanal. Chem.*, 476, 92-93.
- Djellal, L., Omeiri, S., Bouguelia, A., Trari, M.,** (2009). Photoelectrochemical hydrogen-evolution over p-type chalcopyrite CuInSe₂. *Journal of alloys and compounds*, 476, 584-589.
- Fujishima, A., Honda, K.,** (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, 238, 37.
- Garskaite, E., Pan, G-T., Yang, T., Huang, S-H., Kareiva, A.,** (2012). The study of preparation and photoelectrical properties of chemical bath deposited Zn, Sb and Ni-doped CuInS₂ films for hydrogen production, *Solar Energy*, 86, 2584–2591.
- Gerischer, H.,** (1990). The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry, *Electrochimica Acta*, 35, 1677-1699.
- Gibson., T.L., Kelly, N.A.,** (2008). Optimization of solar powered hydrogen production using photovoltaic electrolysis devices, *Int. J. Hyd.n Energy*, 33, 5931-5940.
- Goodall, J. B. M., Kellici, S., Illsley, D., Lines, R., Knowles, J. C., Darr, J.A.,** (2014). Optical and photocatalytic behaviours of nanoparticles in the Ti–Zn–O binary system. *RSC Adv.*, 4, 31799-31809.
- Goodman, C.H.L., Douglas, R.W.,** (1954). New semiconducting compounds of diamond type structure, *Physica*, 20, 1107-1109.
- Green, MA., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, ED.,** (2015). Solar cell efficiency tables. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 23, 1-9.
- Gunawan, G., Haris, A., Widiyandari, H., Septina, W., Ikade, S.,** (2017). Surface modification of chalcopyrite CuInS₂ thin films for photocathodes in PEC water splitting under sunlight irradiation. *OP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 172, 12-21.

- Gunawan, G., Septina W, Ikeda S, Harada T, Minegishi T, Domen K, Matsumura M.,** (2014). Platinum and indium sulfide-modified CuInS₂ as efficient photocathodes for photoelectrochemical water splitting, *Chem. Commun.*, 50, 8941–8943.
- Hall, C. A. S., Dale, B. E., Pimentel, D.,** (2011). Seeking to understand the reasons for different energy return on investment (EROI) estimates for biofuels. *Sustainability*, 3, 2413-2432.
- Hahn, V.H., Frank, G., Klingler, W., Dorothee, A., Störger, G.,** (1953). Studies on some ternary chalcogenides. *Z. Anorg. Chem.*, 271, 153-170.
- Hu, S., Shaner, M. R., Beardslee, J.A., Lichterman, M., Brunshwig, B. S., Lewis, N. S.,** (2014). Amorphous TiO₂ coatings stabilize Si, GaAs, and GaP photoanodes for efficient water oxidation. *Science*, 344, 1005-1009.
- Huang, Q., Ye, Z., Xiao, X.D.,** (2015). Recent progress in photocathodes for hydrogen evolution, *J. Mater. Chem. A.*, 3, 15824–15837.
- Ikeda, S., Nonogaki, M., Septina, W., Gunawan, G., Harada W., Matsumura, M.,** (2013). (Fabrication of CuInS₂ and Cu(In,Ga)S₂ thin films by a facile spray pyrolysis and their photovoltaic and photoelectrochemical properties, *Catal. Sci. Technol.*, 3, 1849-1854.
- Ikeda, S., Nakamura, T., Lee, S.M., Yagi, T., Harada, T., Minegishi, T., Matsumura, M.,** (2011). Photoreduction of water by using modified CuInS₂ electrodes. *ChemsusChem*, 4, 262-268.
- Jacobsson, T.J., Platzer-Björkman, C., Edoff, M., Edvinsson, T.,** (2013). CuIn_xGa_{1-x}Se₂ as an efficient photocathode for solar hydrogen generation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 15027–15035.
- Jager-Waldau, A.,** (2011). Progress in chalcopyrite compound semiconductor research for photovoltaic applications and transfer of results into actual solar cell production. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95, 1509-1517.
- Kaneko H, Minegishi T, Domen K.,** (2015). Chalcopyrite thin film materials for photoelectrochemical hydrogen evolution from water under sunlight, *Coatings*, 5, 293–311.
- Khaselev, O., Turner, J.A.,** (1998). A Monolithic Photovoltaic-Photoelectrochemical Device for Hydrogen Production via Water Splitting. *Science*, 280, 425-427.
- Kim, J., Minegishi, T., Kobota, J., Domen, K.,** (2012). Investigation of Cu deficient copper gallium selenide thin film as a photocathode for photoelectrochemical water splitting, *J. Appl. Phys.*, 51, 1-6.
- Krishnan, R.,** in *Encyclopedia of Electrochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA, 2007.

- Kudo, A., Tsuji, I., Kato, H.,** (2002). AgInZn₇S₉ solid solution photocatalyst for H₂ evolution from aqueous solutions under visible light irradiation, *Chem. Commun.*, 9, 1958–1959.
- Kumagai, H., Minegishi, T., Sato, N., Yamada, T., Kubota, J., Domen, K.,** (2015). Efficient solar hydrogen production from neutral electrolytes using surface-modified Cu(In,Ga)Se₂ photocathodes. *J. Mater. Chem. A*, 3, 8300–8307.
- Li, J., Wu, N.,** (2015). Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review. *Catalysis Science & Technology*, 5, 1360-1384.
- Liao, L., Zhang, Q., Su, Z., Zhao, Z., Wang, Y., Li, Y., Lu, X., Wei, D., Feng, G., Yu, Q., Cai, X., Zhao, J., Ren, Z., Fan, H., Robles-Hernandez, F., Baldelli, S., Bao, J.,** (2014). Efficient solar water-splitting using a nanocrystalline CoO photocatalyst. *Nat Nano*, 9, 69-73.
- Licht, S., Wang, B., Mukerji, S., Soga, T., Umeno, M., Tributsh, H.,** (2001). Over 18% solar energy conversion to generation of hydrogen fuel; theory and experiment for efficient solar water splitting, *J. Hydrog. Energy*, 26, 653-659.
- Liu, C., Gallagher, J. J., Sakimoto, K. K., Nichols, E. M., Chang, C. J., Chang, M. C. Y., Yang, P. D.,** (2015). Nanowire–Bacteria Hybrids for Unassisted Solar Carbon Dioxide Fixation to Value-Added Chemicals. *Nano Letters*, 15, 3634-3639.
- Luo, JS., Tilley, SD., Steier, L., Schreier, M., Mayer, MT., Fan, HJ.,** (2015). Grätzel M. Solution transformation of Cu₂O into CuInS₂ for solar water splitting. *Nano Lett.*, 15, 1395–1402.
- Maeda, K.,** (2011). Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 12, 237-268.
- Mali, M.G., Yoon, H., Joshi, B.N., Park, H., Al-Deyab, S.S., Lim, D.C., Ahn, S., Nervi, C., Yoon, S.S.,** (2015). Enhanced photoelectrochemical solar water splitting using a platinum-decorated CIGS/CdS/ZnO photocathode, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 21619–21625.
- Mandati, S., Sarada, BV., Dey, SR., Joshi, SV.,** (2015). Photoelectrochemistry of Cu(In,Ga)Se₂ thin-films fabricated by sequential pulsed electrodeposition. *J. Power Sources*, 273, 149–157.
- Marsen, B., Cole, B., Miller, EL.,** (2008). Photoelectrolysis of water using thin copper gallium diselenide electrodes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92, 1054–1058.
- Marsen, B., Dorn, S., Cole, B., Rocheleau, R., Miller, E.,** (2006). Copper Chalcopyrite Film Photocathodes for Direct Solar-Powered Water Splitting. *MRS Proceedings*, 974.
- Mavroides, J.G., Kafalas, J.A., Kolesar, D. F.,** (2008). Photoelectrolysis of water in cells with SrTiO₃ anodes, *Appl. Phys. Lett.*, 28, 241-243.
- Mochel, J.M.,** US Patent 2,564,707 (1951)/J.E. Hill and R.R. Chamberlin, US Patent 3,148,084 (1964).

- Mooney, J.B., Radding, S.B.,** (1982). Spray Pyrolysis Processing, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 12, 81-101.
- Moriya, M., Minegishi, T., Kumagai, H., Katayama, M., Kubota, J., Domen, K.,** (2013). Stable hydrogen evolution from CdS-modified CuGaSe₂ photoelectrode under visible-light irradiation, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 3733-3735.
- N. S. Lewis,** *MRS Bull.*, 2007, 32, 808-820.
- Ni, M., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C., Sumathy, K.,** (2007). A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 11, 401-425.
- Pamplin, B.R.,** (1979). Spray pyrolysis of ternary and quaternary solar cell materials, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 1, 395 -403.
- Paracchino, A., Laporte, V., Sivula, K., Gratzel, M., Thimsen, E.,** (2011). Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction. *Nat. Mater.*, 10, 456-461.
- Parkinson, B., Turner, J.,**(2013). Photoelectrochemical Water Splitting: Materials, Processes and Architectures, *The Royal Society of Chemistry*, 1-18.
- Peharz, G., Dimroth, F., Wittstadt, U.,** (2007). Solar hydrogen production by water splitting with a conversion efficiency of 18% . *Int. J. Hydrogen Energy*, 32, 3248-3252.
- Pinaud, B. A., Benck, J. D., Seitz, L. C., Forman, A. J., Chen, Z., Deutsch, T. G., James, B.D., Baum, K. N., Baum, G. N., Ardo, S., Wang, H., Miller, E., Jaramillo, T. F.,** (2013). Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry. *Energy Environ. Sci.*, 6, 1983-2002.
- Rabeh, M.B., Kanzari, M., Rezig, B.,** (2009). Effect of Zinc Incorporation in CuInS₂ Thin Films Grown by Vacuum Evaporation Method, *Acta Physica Polonica Series a*, 115, 699-704.
- Sankir, N.D., Aydin, E., Ugur, E., Sankir, M.,** (2015a). Non-toxic and environmentally friendly route for preparation of copper indium sulfide based thin film solar cells, *J. Alloys Compd.*, 640, 468-474.
- Sankir, N.D., Aydin, E., Ugur, E., Sankir, M.,** (2015b). Spray pyrolysis of Nano-structured Optical and Electronic Materials, in Tiwari, A., Uzun, L., (Eds.), *Advanced Functional Materials*, WILEY-Scrivener Publishing, USA, pp. 127-181.
- Septina, W., Gunawan, Ikeda, S., Harada, T., Higashi, M., Abe, R., Matsumura, M.,** (2015) Photosplitting of water from wide-gap Cu(In,Ga)S₂ thin films modified with a CdS layer and Pt nanoparticles for a high-onset-potential photocathode, *J. Phys. Chem. C.*, 119, 8576–8583.
- Septine, W., Sugimoto, M., Chao, D., Shen, Q., Nakatsuka, S., Nose, Y., Harada, T., Ikade, S.,** (2017). Photoelectrochemical water reduction over wide

band gap (Ag,Cu)(In,Ga)S₂ thin film photocathodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 12502-12508

- Shay J L, Wernick J H**, Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Electronic Properties and Applications, Pergamon Press, New York 1975
- Streicher, F., Sadewasser, S., Enzenhofer, T., Schock, H-W., Lux-Steiner, M. Ch.**, (2009). Locally resolved surface photo voltage spectroscopy on Zn-doped CuInS₂ polycrystalline thin films, *Thin Solid Films*, **517**, 2349–2352
- T.McDevitt, J.**, (1984). Photoelectrochemical solar cells, *J. Chem. Educ.*, **61**, 217-222.
- Tachibana, Y., Vayssieres, L., Durrant, J. R.**, (2015). Artificial photosynthesis for solar water-splitting. *Nat. Photonics*, **6**, 511-518.
- Tang, T., Hau, Y., Amal, R.**, (2014). Fabrication of a CuInS₂ photoelectrode using a single step electrodeposition with controlled atmosphere, *RSC Adv.*, **4**, 3278-3283.
- Tang, Y., Hau, Y., Amal, R.**, (2014). Investigating the preparatio parameters during the synthesis of CuInS₂ thin film photoelectrodes, *Nanoscience and Nanotechnology (ICONN), 2014 International Conference on*.
- Tseng, C-H., Wang, C-H., Cheng, K-W.**, (2012). Photoelectrochemical performance of gallium-doped AgInS₂ photoelectrodes prepared by electrodeposition process, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **96**, 33–42.
- Tsuji, I., Kato, H., Kobayashi, H., Kudo, A.**, (2004). Photocatalytic H₂ evolution reaction from aqueous solutions over band structure-controlled (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ solid solution photocatalysts with visible-light response and their surface nanostructures, *J. Am. Chem. Soc.*, **2**, 13406–13413.
- Tsuji, I., Kato, H., Kudo, A.**, (2005). Visible-light-induced H₂ evolution from an aqueous solution containing sulfide and sulfite over a ZnS-CuInS₂-AgInS₂ solid-solution photocatalyst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3565–3568.
- Valderrama, RC., Sebastian, PJ., Enriquez, JP., Gamboa, SA.**, (2005). Photoelectrochemical characterization of CIGS thin films for hydrogen production. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **88**, 145-155.
- Valderrama, RC., Sebastián, PJ., Miranda-Hernandez, M., Enriquez, JP., Gamboa, SA.**, (2004). Studies on the electrochemical stability of CIGS in H₂SO₄. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **168**, 75–80.
- van de Krol, R., Grätzel, M.**, *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, van de Krol, R., Grätzel, M., (Ed.), Vol. 102. (Sf 3-11), Springer US, 2012.
- Wei, SH., Zhang, SB.**, (2005). Defect properties of CuInSe₂ and CuGaSe₂. *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 1994–1999.
- Yokoyama, D., Minegishi, T., Maeda, K., Katayama, M., Kubota, J., Yamada, A., Konagai, M., Domen, K.**, (2010). Photoelectrochemical water

splitting using a Cu(In,Ga)Se₂ thin film. *Electrochem. Commun.*, 12,851–853.

Zhang, L., Minegishi, T., Nakabayashi, M., Suzuki, Y., Seki, K., Shibata, N., Kubota, J., Domen, K., Durable hydrogen evolution from water

driven by sunlight using (Ag,Cu)GaSe₂ photocathodes modified with CdS and CuGa₃Se₅, *Chem. Sci.*, 6, 894–901.

Zhang, SB., Wei, SH., Zunger, A., Katayama-Yoshida, H., (1998). Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor. *Phys. Rev. B*, 57, 9642–9656.

Zhao, J., Minegishi, T., Zhang, L., Zhong, M., Gunawan, Nakabayashi, M., Ma, GJ., Hisatomi, T., Katayama, M., Ikeda, S., Shibata, N., Yamada, T., Domen, K., (2014). Enhancement of solar hydrogen evolution from water by surface modification with CdS and TiO₂ on porous CuInS₂ photocathodes prepared by an electrodeposition-sulfurization method. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 11808–11812.

Url1<<http://www.columbia.edu/~mhs119/EnergyConsump/>>

(alındığı tarih:15.05.2007)

Url-2 <www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/> , (alındığı tarih:15.05.2017)

Url-2< <http://www.iea.org/>>, (alındığı tarih:25.17.2017)

Url-4 <<http://energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>>, (alındığı tarih:15.05.2017)



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Emre YARALI
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 28.09.1992, Ankara
E-posta : emreyrl0648@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

Yıl	Yer	Ödül
2015	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Bölüm birinciliği
2015	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Fakülte birinciliği
2015-2017	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Mühendisliği	Burslu Y. Lisans

YABANCI DİL: İngilizce

Konferans sunumları

1. **Yarali, E.**, Sankir, N.D., Photoelectrochemical Hydrogen Generation Via Spray Pyrolyzed CuInS₂ Thin Films, 4th International Conference on Materials Science and Nanotechnology For Next Generation (MSNG-2017), June 28-30th, 2017, Sarajevo, Bosna Hersek.