

**YENİ NESİL $Cu_2MSnSe_{4-x}S_x$ ($M = Co^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}$) NANO ALAŞIMLARININ
KOLLOİDAL YÖNTEMLE SENTEZİ VE BOYA DUYARLI
GÜNEŞ HÜCRESİ UYGULAMALARI**

Adem SARILMAZ

Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Yrd. Doç. Dr. Faruk ÖZEL

Mart-2016

T.C
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ NESİL $\text{Cu}_2\text{MSnSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) NANO ALAŞIMLARININ
KOLLOİDAL YÖNTEMLE SENTEZİ VE BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRESİ
UYGULAMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Adem SARILMAZ

Anabilim Dalı: İleri Teknolojiler

Programı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Faruk ÖZEL

KARAMAN-2016

TEZ ONAYI

Adem SARILMAZ tarafından hazırlanan “Yeni nesil $\text{CuMSnSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Fe^{2+} , Zn^{2+}) nano alaşımlarının koloidal yöntemle sentezi ve boya duyarlı güneş hücresi uygulamaları” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Faruk ÖZEL

Jüri Üyeleri

İmza

Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fak.
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği)

Doç. Dr. Süleyman KAHRAMAN
(İskenderun Teknik Üniversitesi Teknoloji Fak.
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği)

Yrd. Doç. Dr. Faruk ÖZEL
(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fak.
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği)

Tez Savunma Tarihi: 23.03.2016

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Doç. Dr. Ahmet İPEK
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Adem SARILMAZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

YENİ NESİL $\text{Cu}_2\text{MSnSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) NANO ALAŞIMLARININ KOLLOİDAL YÖNTEMLE SENTEZİ VE BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRESİ UYGULAMALARI

Adem SARILMAZ

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Faruk ÖZEL

Mart, 2016, 66 sayfa

Bu çalışmada yeni nesil $\text{Cu}_2\text{MSnSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) nano-alaşımlar kolloidal yöntemle sentezlenmiş ve boya duyarlı güneş hücresindeki verimlilikleri incelenmiştir. X-ışınları kırınımı (XRD), raman spektroskopisi, enerji dağılım spektroskopisi (EDS), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), ultraviyole spektrofotometresi (UV), taramalı elektron mikroskobu (SEM), döngüsel voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile sentezlenen nanokristallerin kristal yapısı, saflığı, optiksel özellikleri, yapının bileşimi ve homojenliği, elektrotların yüzey morfolojisi, elektrokimyasal ve fotovoltaiik özellikleri incelenmiş ve bu analizler sonucunda iyi kristallenmiş nanokristallerin elde edildiği ve bu nanokristallerin yaklaşık boyutlarının 10-20 nm olduğu gözlemlenmiştir. Sentezlenen $\text{Cu}_2\text{MSnSe}_{4-x}\text{S}_x$ (CMTSeS) nanokristalleri boya duyarlı güneş hücrelerinde karşıt elektrot olarak kullanılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Elde edilen güneş pillerinin verimlilikleri sırasıyla $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_{4-x}\text{S}_x$ (CCTSeS) için %6.47, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_{4-x}\text{S}_x$ (CZTSeS) için %3.18, $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_{4-x}\text{S}_x$ (CFTSeS) için %2.97 ve platin (Pt) için %5.41 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre en iyi verimlilik CCTSeS nanokristallerinin kullanıldığı pillerde elde edilmiştir. Yapılan sentez çalışmaları ve uygulamalar neticesinde, elde edilen yeni nesil CMTSeS nano-alaşımlarından CCTSeS'nin CZTSeS ve CFTSeS ye göre daha iyi güç dönüşüm verimliliği sağladığı ve bu özelliği ile literatürde çoğunlukla kullanılan platin ve birçok denemelerde ağırlıkla çalışılan CZTSeS' lere alternatif olarak kullanılabilceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: CZTSeS, CFTSeS, CCTSeS, Kesterit, Nanokristal, Boya Duyarlı Güneş Hücreleri, Karşıt elektrot.

ABSTRACT

Ms. Thesis

SYNTHESIS OF NEW GENERATION $\text{Cu}_2\text{MSnSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) NANO-ALLOYS BY COLLOIDAL METHOD AND THEIR APPLICATION ON DYE SENSITIZED SOLAR CELL

Adem SARILMAZ

Karamanoglu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Advanced Technologies

Supervisor: Assistant Prof. Dr. Faruk ÖZEL

March, 2016, 66 pages

In this study, new generation $\text{Cu}_2\text{MSnSe}_{4-x}\text{S}_x$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) nano-alloys have been successively synthesized by colloidal method, and their efficiency on dye-sensitive solar cell as counter electrodes has been examined. Crystal structure, optical properties, phase purity, structural composition and homogeneity, surface morphology, electrochemical and electrical features of the nanocrystals through X-ray diffraction (XRD), raman spectroscopy, energy dispersive spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM), ultraviolet spectrophotometer (UV), scanning electron microscopy (SEM), cyclic voltammetry (CV), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) have been investigated. As a result of this analysis, well crystallized nanocrystals have been obtained, and it has been observed that the average particle size for colloidal synthesis is around 15-20 nm. The synthesized $\text{Cu}_2\text{MSnSe}_{4-x}\text{S}_x$ (CMTSeS) nanocrystals have been used as counter electrodes on DSSCs, and their results were evaluated. Efficiencies of fabricated solar cells were calculated respectively as 6.47% for $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_{4-x}\text{S}_x$ (CCTSeS), 3.18% for $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_{4-x}\text{S}_x$ (CZTSeS), 2.97% for $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_{4-x}\text{S}_x$ (CFTSeS) and 5.41% for Pt. According to these results, the best efficiency has been obtained from CCTSeS solar cells on which CCTSeS has been used. In consequence of this synthesis work and applications; it has been concluded that CCTSeS, which is the new generation CMTSeS nano-alloy, offers better power conversion efficiency than CZTSeS and CFTSeS; and this feature of this nano-alloy may be

Key Words: CZTSeS, CFTSeS, CCTSeS, Kesterite, Nanocrystal, Dye Sensitized Solar Cell, Counter Electrode.

ÖN SÖZ

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca benden hiçbir yardımı esirgemeyen saygı değer hocam Yrd. Doç. Dr. Faruk ÖZEL'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen saygı değer hocam Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU'na, Enerji Maddeleri Üretim ve Atomik Dizayn Laboratuvarı (EMFAL) ve Nano-Teknoloji Ar-Ge Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi BAP'a 02-YL-15 nolu projeme verdiği maddi destekten ötürü ve TÜBİTAK'a 214M366 nolu projeye verdiği maddi desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Bu güne kadar, bana maddi manevi her türlü desteği veren aileme can-ı gönülden teşekkür ederim.

Bu tezi Aileme ithaf ediyorum.

Adem SARILMAZ
Mart-2016

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖN SÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Güneş Pilleri	2
1.1.1. Birinci Nesil Güneş Pilleri.....	5
1.1.2. İkinci Nesil Güneş Pilleri.....	5
1.1.2.1 Amorf silisyum (a-Si) güneş pilleri	5
1.1.3. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri.....	8
1.1.3.1. Nanokristal Tabanlı Güneş Hücreleri	8
1.1.3.1.1. CMTSeS Nanokristal Tabanlı Güneş Hücreleri	9
1.2. Nanokristaller.....	13
1.2.1. Nanokristallerin Üretim Metotları	14
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	15
2.1. CMTSeS (M = Fe, Co ve Zn) Nano-Yapıların Sentez Yöntemleri	15
2.1.1. Sıcak Besleme Yöntemi.....	16
2.1.2. ElektroeğirmeYöntemi.....	20
2.1.3. Hidrotermal Yöntem	21
2.1.4. Mikrodalga Yöntemi.....	24
2.2. CMTSeS Nanokristallerin Uygulama Alanları.....	25
2.2.1. CMTSeS (M=Co ²⁺ ,Fe ²⁺ ,Zn ²⁺) Nanokristallerin Boya Duyarlı Güneş Pili Uygulamaları	26
2.2.2. CMTSeS Nanokristallerinin Diğer Uygulama Alanları.....	30

3. MATERYAL VE METOD	34
3.1. Materyal	34
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	34
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	34
3.2. Metot	35
3.2.1. CMTSeS Nanokristallerinin Sentez Yöntemi	35
3.2.2. Güneş Pili üretimi	35
3.2.2.1. Alttaşların Temizlenmesi	35
3.2.2.2. CMTSeS Karşıt Elektrotların Hazırlanması	36
3.2.2.3. TiO ₂ Fotoanotların Üretimi	36
3.2.2.4. Elektrolit Sentezi	37
3.2.2.5. Pil Yapımı	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
4.1. CMTSeS Nanokristal Sentez Sonuçları	40
4.1.1. X-Işınları Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları	40
4.1.2. Raman Spektroskopisi	42
4.1.3. Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) Analiz Sonuçları	44
4.1.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Yüksek Çözünürlü TEM (HR-TEM) ve Seçilmiş Alan Elektron Kırınımı (SAED) Analiz sonuçları	44
4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz sonuçları	46
4.1.6. UV-Vis Absorpsiyon Spektrofotometresi Analiz Sonuçları	48
4.2. CMTSeS (Zn, Co ve Fe) Karşıt Elektrotlarının Analiz Sonuçları	49
4.2.1. Döngüsel Voltametri (CV)	49
4.2.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analiz sonuçları	51
4.2.3. Boya Duyarlı Hücresi Denemeleri Sonuçları	52
4.2.3.1. Film Kalınlığı Optimizasyon Çalışmaları	53
4.2.3.2. CMTSeS Güneş Pili Sonuçları ve Pt Güneş Piliyle Karşılaştırılması	55
5. SONUÇ	57
6. KAYNAKLAR	59
7. ÖZGEÇMİŞ	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1. CMTSeS güneş pili verileri.....	54
Çizelge 2. CMTSeS ve Pt güneş pili verileri.....	56



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Antimon katkılı germanyum (N-tipi)	3
Şekil 1.2. Bor katkılı germanyum (P-tipi)	3
Şekil 1.3. P-N Eklemi	4
Şekil 1.4. Amorf silisyum güneş hücresi	6
Şekil 1.5. CdTe güneş hücresinin şematik gösterimi.....	7
Şekil 1.6. Bakır indiyum diselenid güneş hücresi	8
Şekil 1.7. CMTSeS nanokristallerinin (a) ince film ve (b) boya duyarlı güneş hücreleri	9
Şekil 1.8. Boya duyarlı güneş hücresi	10
Şekil 1.9. Perovskit güneş hücresinin şematik gösterimi	11
Şekil 1.10. Çok eklemli güneş pilleri	12
Şekil 1.11. Organik güneş hücresi	13
Şekil 1.12. Nanokristallerin üretim yöntemi	14
Şekil 2.1. Sıcak besleme sentez yönteminin şematik gösterimi	16
Şekil 2.2. CZTS nanokristallerin TEM görüntüleri ve UV sonucu	17
Şekil 2.3. CZTS nano-çubukların TEM görüntüleri	17
Şekil 2.4. Cu ₂ MSnS ₄ nanokristallerin TEM görüntüleri	18
Şekil 2.5. CFTS nanokristallere ait TEM ve XRD sonuçları	19
Şekil 2.6. Farklı sıcaklıklardaki CCTS nanokristallerin XRD sonuçları	19
Şekil 2.7. CZT-PAN ve CZTSeS nanofiberlerin XRD sonuçları	20
Şekil 2.8. (a) CFTS, (b) CCTS, (c) CNTS ve (d) CMTS nanofiberlerine ait HR-TEM, (e) UV-vis absorpsiyon grafiği ve (g) bant aralığı enerji diyagramı	21
Şekil 2.9. CMTS nanokristallerine ait (a) sıcaklığa bağlı manyetik özelliğini (b) alana bağlı manyetik özelliğini gösteren grafik	22
Şekil 2.10. CZTS nanokristallerin XRD sonuçları	23
Şekil 2.11. CZTS nanokristallerin XRD ve TEM görüntüleri.....	23
Şekil 2.12. CZTS nanokristallerine ait (a) XRD ve (b) TEM sonuçları	24
Şekil 2.13. CZTSeS nanokristallerine ait STEM-EDS analiz sonucu	25
Şekil 2.14. Farklı kalkojenit yapılara ait J-V grafiği	27
Şekil 2.15. CZTS nanokristallere ait CV ve J-V sonuçları	28
Şekil 2.16. CZTSeS nanokristallerine ait I-V ve CV grafikleri	28

Şekil 2.17. CZTS nanofiberlerin J-V grafiği ve UV-Vis sonucu	29
Şekil 2.18. Farklı yoğunluklarda CZTSe boya duyarlı güneş pili verimlilik tablosu	30
Şekil 2.19. CZTSSe ince film güneş hücresi akım-voltaj grafiği ve SEM görüntüsü ...	31
Şekil 2.20. CZTS ince film güneş pili SEM görüntüsü J-V grafiği	31
Şekil 2.21. Hidrojen üretiminin şematik gösterimi ve hidrojen üretim oranlarını gösteren grafik	32
Şekil 2.22. CZTS toz parçacıkların SEM görüntüsü	33
Şekil 2.23. Farklı oranlarda polimer içeren CZTS membranların iletkenlik ve dirençlerini gösteren tablo	33
Şekil 3.1. Döndürme kaplama tekniği ile ince film kaplama	36
Şekil 3.2. TiO ₂ pasta yapımı.	37
Şekil 3.3. (a) CMTSeS boya duyarlı güneş pili örneği ve (b) şematik gösterimi.	39
Şekil 4.1. (a) CZTSeS, (b) CCTSeS ve (c) CFTSeS nanokristallere ait XRD analiz sonuçları.	41
Şekil 4.2. (a) CZTSeS (b) CCTSeS ve (c) CFTSeS nanokristallere ait Raman sonuçları	43
Şekil 4.3. (a) CZTSeS, (b) CCTSeS ve (c) CFTSeS nanokristallerinin EDS sonuçları.	44
Şekil 4.4. CZTSeS nanokristallere ait (a) TEM, (b) HR-TEM ve (c) SAED görüntüleri	45
Şekil 4.5. CCTSeS nanokristallere ait (a) TEM, (b) HR-TEM ve (c) SAED görüntüleri	46
Şekil 4.6. CFTSeS nanokristallere ait (a) TEM, (b) HR-TEM ve (c) SAED görüntüleri	46
Şekil 4.7. (a) CCTSeS, (b) CZTSeS ve (c) CFTSeS ince filmlere ait SEM görüntüleri	47
Şekil 4.8. CCTSeS nanokristaline ait UV-Vis ve bant aralığı grafiği	48
Şekil 4.9. CZTSeS nanokristaline ait UV-Vis ve bant aralığı grafiği	48
Şekil 4.10. CFTSeS nanokristaline ait UV-Vis ve bant aralığı grafiği.	49
Şekil 4.11. (a) CZTSeS, (b) CCTSeS ve (c) CFTSeS nanokristallerine ait CV sonuçları	51
Şekil 4.12. CMTSeS karşıt elektrotlarına ait EIS sonuçları	52
Şekil 4.13. CMTSeS güneş pilleri J-V grafiği.	54
Şekil 4.14. CMTSeS ve Pt karşıt elektrotlarına ait J-V grafiği	55

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
CMTSeS	$\text{Cu}_2\text{MSn}(\text{SeS})_4$ (M=Zn, Co, Fe)
CZTSeS	$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SeS})_4$
CCTSeS	$\text{Cu}_2\text{CoSn}(\text{SeS})_4$
CFTSeS	$\text{Cu}_2\text{FeSn}(\text{SeS})_4$
CNTS	$\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$
CIGS	Bakır indiyum galyum diselenit
GaAs	Galyum arsenik
CIS	Bakır İndiyum Diselenit
CdTe	Kadmiyum tellür
SiH₄	Silan
Pt	Platin
Cu	Bakır
Zn	Çinko
Co	Kobalt
Fe	Demir
Sn	Kalay
Se	Selenyum
S	Sülfür
Si	Silisyum
a-Si	Amorf silisyum

Ge	Germanyum
As	Arsenik
N	Azot
Sb	Antimon
P	Fosfor
Al	Alüminyum
B	Bor
In	İndiyum
Ga	Galyum
Cd	Kadmiyum
Te	Tellür
PAN	Poliakrilonitril
PVP	Polivinilpirolidon
CA	Selüloz asetat
XRD	X-ışınları difraktometresi
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
HR-TEM	Yüksek çözünürlü geçirimli elektron mikroskobu
SAED	Seçili alan elektron kırınımı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
DF-STEM	Karanlık alan taramalı elektron mikroskobu
EDS	Enerji dağılım spektrometresi
UV-vis	Ultraviyole spektrofotometresi

CV	Döngüsel voltametre
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
I-V	Akım-voltaj grafiği
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
LED	Işık yayan diyot
FTO	Flor katkılı kalay oksit
İTO	İndiyum kalay oksit
TiO₂	Titanyum dioksit
eV	Elektronvolt
nm	Nanometre
µm	Mikrometre
g	Gram
mg	Miligram
ml	Mililitre
cm	Santimetre
Å	Angstrom
M	Molarite
rpm	Dakikadaki devir sayısı
°C	Santigrat derece
I_{sc}	Kısa devre akımı
V_{oc}	Açık devre voltajı
P_m	Maksimum güç

FF

Doluluk faktörü

Jsc

Kısa devre akım yoğunluğu

η

Verim



1. GİRİŞ

Enerji toplumların gelişimi için oldukça önemli bir konudur. Bir toplumun gelişimi, o toplumda kişi başına düşen enerji tüketimi ile doğru orantılıdır diyebiliriz. Dünyada en çok kullanılan kömür, petrol, doğal gaz gibi fosil yakıtların sınırlı olmasından dolayı, yeni enerji kaynaklarına ihtiyaç vardır (Boz, 2011). Bu bağlamda güneş enerjisi bu enerji ihtiyacını karşılayabilecek bir potansiyele sahiptir ve günümüzde birçok fotovoltaik devre bu amaç doğrultusunda kullanılmaktadır.

Güneş enerjisinden elektrik elde etme fikri ilk kez 1839 yılında Alexandere Edmond Becquerl'in gümüş çubuklar ve elektrolit çözelti ile yaptığı çalışmalar sonucu fotovoltaik etkinin keşfi ile ortaya çıkmıştır (Zafer, 2006). 1873 yılında İngiliz elektrik mühendisi Willoughby Smith üzerine düşen ışığa bağlı olarak selenyumun (Se) iletkenliğini bulmasıyla fotoiletkenliğe ilk adım atılmıştır (Dong ve ark.,2012). Smith'in çalışmaları üzerine birçok çalışma daha yapılmış ve nihayetinde ilk silikon fotovoltaik hücre %6 verimle 1954 yılında Chapin, Fuller ve Pearson tarafından üretilmiş ve bu keşif ile güneş hücresi geliştirme çalışmaları hız kazanmıştır (Ünver ve ark., 2013). Günümüzde Konsantre olarak %46 verimli piller geliştirilmesine rağmen, ticari olarak %18- 23 verimli piller kullanılmaktadır.

Güneş pili gelişiminde; maliyet, uygulanabilirlik ve sürdürülebilirlik gibi başlıklar ön plana çıkmaktadır (Murat, 2013). Güneş hücrelerinde kullanılan malzemelerin maliyetini azaltma ve verim artırma çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde yeni güneş hücreleri elde edilmiş ve bu bağlamda birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Klasik güneş hücrelerine alternatif olarak geliştirilen güneş pillerinden olan boya duyarlı güneş pilleride düşük maliyetlidir. Ayrıca düşük ışık koşullarındaki verimliliği ve görünür bölgedeki soğurma katsayısı gibi özelliklerinden dolayı ilgi görmektedir (Ünver ve ark., 2013). Bu güneş hücrelerinin yanı sıra son zamanlarda nanokristal temelli güneş hücreleri de dikkat çekmeye başlamıştır.

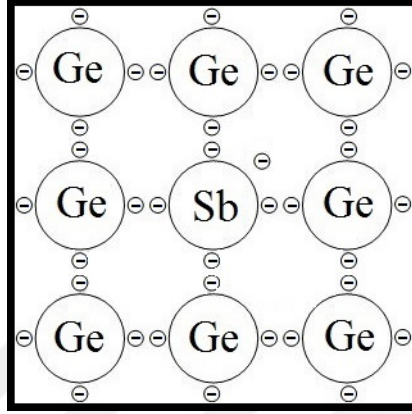
Nanokristaller ilk kez 1973 yılında Bell laboratuvarlarında çalışmalar yapan Lous E. Brus tarafından keşfedilmiştir. Brus'un keşfi ve bunu takip eden bir takım çalışmalar

neticesinde bu nanokristallerin ileri düzey denilebilecek birçok özelliği ortaya çıkarılmıştır. Boyutları nanometre düzeyde olması bu parçacıklara önemli özellikler kazandırmıştır. Çoğunlukla yarı iletken sınıfında bulunan bu yapıların yüksek absorpsiyon katsayısı ve boyutlarının ayarlanabilir olması gibi avantajlı birçok özellikleri mevcuttur. Boyutlarının ayarlanabilir olması bu yapıların bant aralığının ayarlanabilmesine olanak sağlamaktadır. Bu ve buna benzer özelliklerinden dolayı nanokristaller; biyoteknoloji, elektronik-optik devreler, lazer sistemleri, işaretleme sistemleri ve güneş hücreleri gibi yaygın kullanım alanlarına sahiptir (Tilki, 2012). Son yıllarda $\text{Cu}_2\text{MSn}(\text{SeS})_4$ (CMTSeS) ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ ve Zn^{2+}) nanokristalleri güneş pili uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır ve bu tür uygulamalar için gelecek vaat etmektedir. Bu tez çalışmasında da koloidal yöntemle üretilen CMTSeS nanokristalleri Pt'ye alternatif olarak boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre CCTSeS güneş hücrelerinin verimi, Pt güneş hücrelerinin veriminden %19.6 daha fazla olduğu görülmüştür. Bu verimlere göre CCTSeS nanokristallerinin Pt'ye alternatif bir malzeme olarak boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılabilirliği gösterilmiştir.

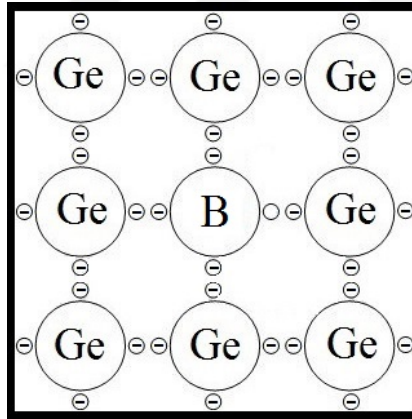
1.1. Güneş Pilleri

Güneş pilleri elektriksel karakteristiği ışığa göre değişen yarı iletkenlerden elde edilirler. Bu yarı iletken malzemeler N tipi veya P tipi malzemeler olmalıdır. N tipi ya da P tipi olmaları için katkı malzemeleri kontrollü bir şekilde saf yarı iletken eriyik içine eklenir. Bu katkı maddesi ise malzemenin N tipi veya P tipi olmasını belirler (Grozdev, 2010). Örneğin silisyum (Si) veya germanyum (Ge) elementlerine As, N, Sb ya da P gibi elementlerinin biriyle katkılama yapılması sonucunda n-tipi Si veya Ge elde edilir (şekil 1.1). Burada Ge elementine antimon katkılama yapıldığını varsayarsak, antimonun (Sb) dört valans elektronu germanyumun dört valans elektronuyla kovalent bağ yapar. Beş valans elektronuna sahip olan antimonun (Sb) bir elektronu bağ yapamaz ve bu elektron küçük bir enerjiyle iyonlaşarak kristal içerisinde serbest bir şekilde hareket eder. Böylece elektronca zengin bir yarı iletken elde etmiş oluruz (Küpeli, 2005). Yine aynı şekilde Si veya Ge elementlerine Al, B, In ya da Ga gibi elementlerin katkılanmasıyla da p-tipi Si veya Ge elde edilir (şekil 1.2). Örneğin germanyum elementine bor katkılama yapıldığında bor elementinin üç valans elektronu dört valans

elektronlu germanyumun üç valans elektronuyla kovalent bağ yapar. Bor bağlarını tamamlamak için germanyumdan bir elektron alır ve elektronun ayrıldığı yerde bir boşluk oluşur (Küpeli, 2005). Çeşitli uyarımlarla bu boşluklar serbest elektron tarafından doldurulmasıyla yapı içerisinde boşluk hareketi meydana gelir (Grozdev, 2010). Böylece boşlukça zengin bir yarı iletken elde etmiş oluruz.



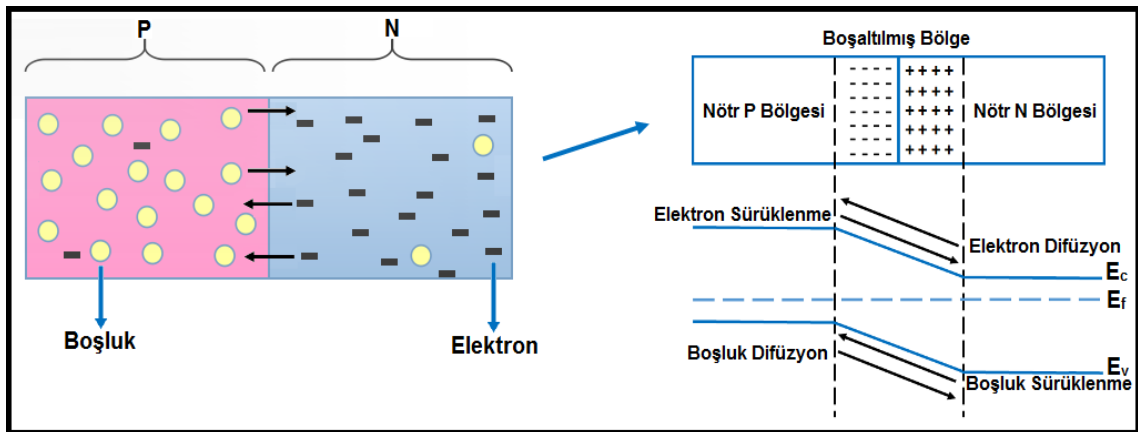
Şekil 1.1. Antimon katkılı germanyum (N-tipi) (Ünal, 2014).



Şekil 1.2. Bor katkılı germanyum (P-tipi) (Ünal, 2014).

Yukarıda Si ve Ge için anlatılan N ve P tipi yarı iletken oluşumu, alaşımlar ve diğer malzemeler için o malzemeyi oluşturan atomların elektron durumuna bağlanabilir. Örneğin CZTSeS nanokristallerin P tipi yarı iletken özellik göstermesi Cu ve Zn atomların bir araya gelmesinden kaynaklıdır. Ayrıca yapıdaki kusurlarında malzemenin P veya N tipi olmasını etkilemektedir (Chen ve ark., 2010).

Fotovoltaik hücrenin çalışması P ve N tipi yarı iletken malzemelerin bir araya gelmesiyle oluşan P-N eklemine çalışma prensibine dayanır. Şekil 1.3’de de görüldüğü gibi elektronca zengin N tipi yarı iletken ile boşlukça zengin P tipi yarı iletken bir araya geldiğinde difüzyon olayı meydana gelir yani N tipi yarı iletkendeki elektronlar P tipi yarı iletkene doğru difüze olurken P tipi yarı iletkendeki boşluklar da N tipi yarı iletkene doğru difüze olurlar. Bu difüzyon hareketinin ardından N tipi yarı iletken elektronların ayrılmasıyla bu bölgede hareketsiz pozitif yükler kalırken P tipi yarı iletken boşlukların ayrılmasıyla da bu bölgede hareketsiz negatif yükler kalır. Geride kalan bu yükler eklem çevresinde bir elektrik alan oluşur. Bu elektrik alan doğal yük difüzyonunu engelleyecek yönde bir artış gösterir. Bu durum yük dengesinin kurulmasını ve P-N eklemde nötr bir bölgenin (boşaltılmış bölge) oluşmasını sağlar. Denge kurulduğunda difüzyon duracak ve eklem çevresinde bir elektrik alan oluşacaktır. Bu elektrik alan difüzyon akımına zıt yönde bir sürüklenme akımını oluşturur. Denge durumunda net akım sıfır olacağından sürüklenme akımı, difüzyon akımını nötrleştirmelidir. Ayrıca boşaltılmış alan boyunca, eklem potansiyeli denilen, bir potansiyel farkı vardır. Bu potansiyel fark elektrik alanı sıfır kabul edilen nötr P ve N bölgelerinin sabit potansiyellerinin farkına eşittir ($V_i = V_N - V_P$). Bu eklem potansiyeli bir denge niceliğidir ve hiçbir net akım bundan kaynaklı değildir (Al, 2010).



Şekil 1.3. P-N eklemi (Anonim).

Yukarıda çalışma prensibini anlattığımız güneş pillerini üç başlık altında inceleyebiliriz.

- Birinci nesil güneş pilleri
- İkinci nesil güneş pilleri
- Üçüncü nesil güneş pilleri

1.1.1. Birinci Nesil Güneş Pilleri

Birinci nesil güneş pillerinde silisyum (Si) ve galyum arsenik (GaAs) öne çıkmaktadır. Silisyumun optiksel ve elektriksel kararlılığından dolayı güneş pili üretimde yaygın olarak kullanılırlar. Tek kristal silisyumlarda laboratuvar şartlarında verim %25 civarında iken ticari güneş pillerinde %22 civarındadır. Saf tek kristal silisyum üretimi oldukça zahmetli ve maliyeti yüksek olduğundan dolayı dökme yöntemiyle elde edilen polikristal silisyum alternatif malzeme olarak kullanılmaktadır ve verimleri laboratuvar ortamında %20, ticari modüllerde ise %18 civarındadır (Küpeli, 2005).

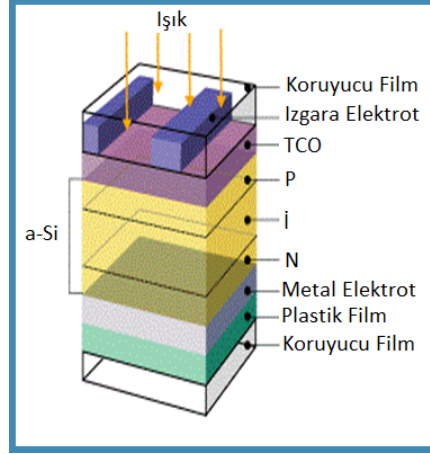
Polikristal galyum arsenikler silisyuma benzer bir kristal yapıya sahiptirler. Işığın soğrulduğu mesafe silisyuma göre daha az olduğundan piller daha ince ve az malzemeye oluşturulurlar. Doğada galyum elementinin az bulunmasından dolayı güneş hücrelerinde silisyuma göre daha az kullanılırlar. Fakat radyasyona ve sıcaklığa karşı dayanıklı olmaları sebebiyle uzay uygulamalarında güneş pili olarak kullanılırlar. Laboratuvar ortamındaki verimleri %28 iken ticari modüllerde %24 civarındadır (Akman ve ark., 2013)

1.1.2. İkinci Nesil Güneş Pilleri

İkinci nesil güneş hücreleri ince film teknolojisinin kullanıldığı yapılardır. Bu güneş pillerinde amorf silisyum (a-Si), kadmiyum ve tellür elementlerinden oluşan yapı (CdTe) ve bakır, indiyum, selenyum elementlerinden oluşan $CuInSe_2$ yapı (CIS) ön plana çıkmaktadır.

1.1.2.1. Amorf silisyum (a-Si) güneş pilleri

Amorf silisyum güneş hücresi ilk olarak RCA laboratuvarlarında 1974 yılında üretildi. Fotovoltaik enerji dönüşümü; P-N, P-I-N ve Schottky bariyer eklemi gibi aygıtlarda gözlemlendi. Şekil 1.4'de ise bu aygıtlardan P-I-N eklem yapısının bir örneği görülmektedir. Amorf yarı iletken filmler silan (SiH_4) gazının boşalım tekniği ile elde edilir ve bu filmler hidrojen-silisyumun camsı alaşımından meydana geldiği görülmektedir (Carlson ve Wronski, 1985).



Şekil 1.4. Amorf silisyum güneş hücresi (Anonim)

Hidrojenlenmiş amorf silisyum (a-Si:H) ilk olarak Chittick ve arkadaşları tarafından 1969 yılında çalışılmıştır. Filmin direncinin alttanın sıcaklığına bağlı olduğu ve aynı zamanda fotoiletkenliğin de buharlaştırılarak ya da püskürtülerek oluşturulmuş amorf silisyum (a-Si) filmlerden daha iyi olduğu gözlenmiştir (Carlson ve Wronski, 1985).

Pil verimliliği yaklaşık %10 olan amorf silisyumlar 250 °C civarındaki sıcaklıklarda geniş yüzeylere düzgün bir şekilde kaplanabilir. Soğurma katsayısı ($4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) kristal silisyum güneş pillerine göre daha büyüktür bu nedenle kristal silisyumlara göre daha ince bir yapı kullanılabilir. Bu gibi özellikleri pillerin üretim maliyetinin düşmesine olanak sağlarlar. Fakat üzerine düşen ışığın etkisiyle bu hücrelerde verimliliklerinin düştüğü görülmektedir. Bu durum amorf silisyum güneş pili için bir dezavantajdır (Akman ve ark., 2013).

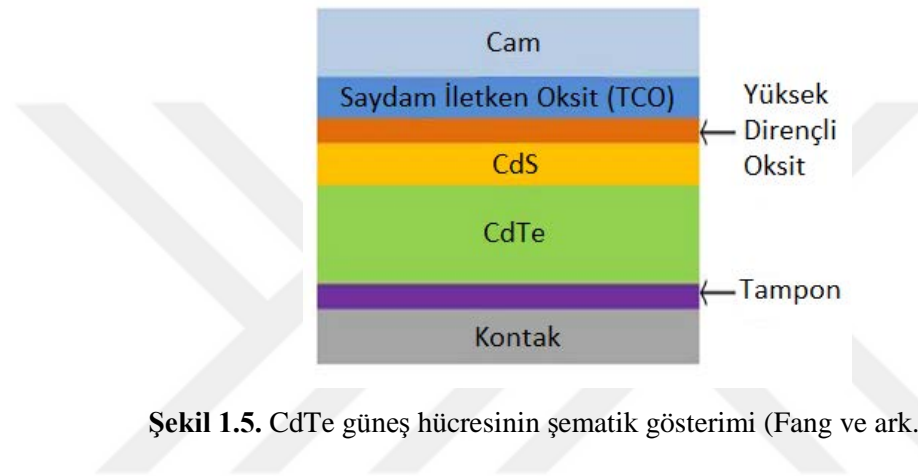
1.1.2.2 Kadmiyum Tellür (CdTe) Güneş Pilleri

Kadmiyum tellür ilk elektronik malzeme olarak 1947 yılında Frerichs'in CdTe kristallerini hidrojen atmosferinde Cd ve Te buharlarını reaksiyona sokarak sentezlenmesiyle ortaya çıkmıştır.

Kadmiyum tellür (CdTe) bileşiği II-IV grup yarı iletkenlerden oluşur. Direkt bant aralığı fotovoltajik enerji dönüşümü için uygun aralıkta 1.5 eV civarındadır ve yüksek soğurma katsayısına sahiptir. Elektronik olarak amfoterik yarı iletken davranış sergiler,

yani katkı yapma durumuna göre N tipi ve P tipi özellik sergilerler (McCandless ve Sites, 2003).

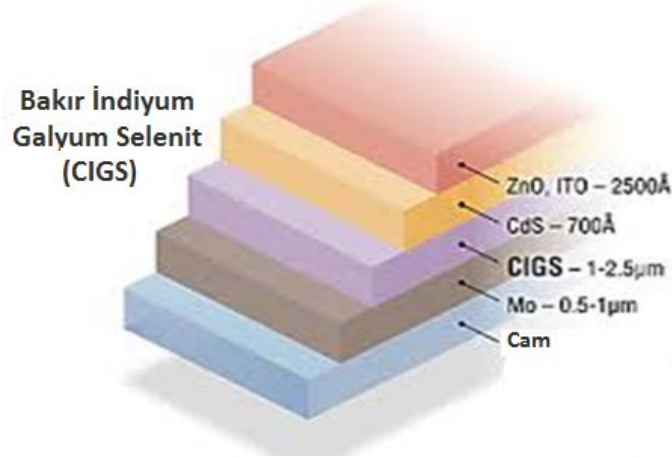
Şekil 1.5’de de görüldüğü üzere kadmiyum tellür çok eklemli güneş pilleri genellikle kadmiyum sülfür (CdS) ile birlikte kullanılırlar. CdS yapıda ışığı kolay geçirebildiğinden pencere görevi görür ve CdTe yapılarının verimleri yaklaşık laboratuvar ortamında %21, ticari modüllerde ise %17 civarındadır (Akman ve ark., 2013).



1.1.2.3. Bakır İndiyum Diselenit (CIS) Güneş Pilleri

Periyodik tablonun I, III ve IV grup elementlerinden oluşan bakır indiyum diselenit (CIS) I-III-IV₂ formunda ve kalkopirit yapıdadır. Soğurucu tabaka olarak kullanılan CuInSe₂ 1.0 ile 1.26 eV civarında direkt bant aralığına sahiptir. CIS üçlü yapısı hem N tipi ve hem de P tipi olarak elektriksel özellik gösterebilirler. Bu nedenle çok eklemli ve tek eklemli olarak kullanılabilirler. Soğurma katsayısının (10^5 cm^{-1}) yüksek olması bu yapıları daha ince olmasını sağlar (Küpeli, 2005). Fakat CIS güneş hücrelerinin bant aralıkları fotovoltaik aygıtlar için uygun olan bant aralığından düşük olması bu hücreler için en büyük dezavantajdır. Bu dezavantaj katkılama yapılarak çözülebilir. CIS üçlü yapısına galyum (Ga) katkılanması yapılarak CIGS (CuInGaSe₂) yapılarının oluşumu buna örnek olarak verilebilir. Burada galyumun katkılanmasıyla bant aralığı ve açık devre geriliminin arttığı gözlenmiştir. Dolayısıyla CIS güneş pillerinin verimlilikleri laboratuvar ortamında %17.7, prototip bir modülde %10.2 civarında iken yapıya Ga katkılanmasıyla CIGS güneş pillerinin verimlilikleri laboratuvar şartlarında %20,

modüllerde ise %17 olacak şekilde arttırılabildiği görülmektedir. Şekil 1.6'da bu güneş hücrelerine ait şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.6. Bakır indiyum diselenid güneş hücresi

1.1.3. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri

Teknolojinin gelişmesiyle; güneş hücrelerinin esnek olmaması, maliyetinin yüksek olması, uygulanabilirliklerinin kısıtlı olması ve kullanılan malzemelerin doğada az bulunması gibi sorunlara çözüm arayışları da hız kazanmıştır. Bu arayış araştırmacıların nanokristal tabanlı, boya duyarlı, çok eklemlili ve organik güneş hücrelerine yönelmesini sağlamıştır. Aşağıda bu tip güneş hücrelerinden detaylı bir şekilde bahsedilmiştir.

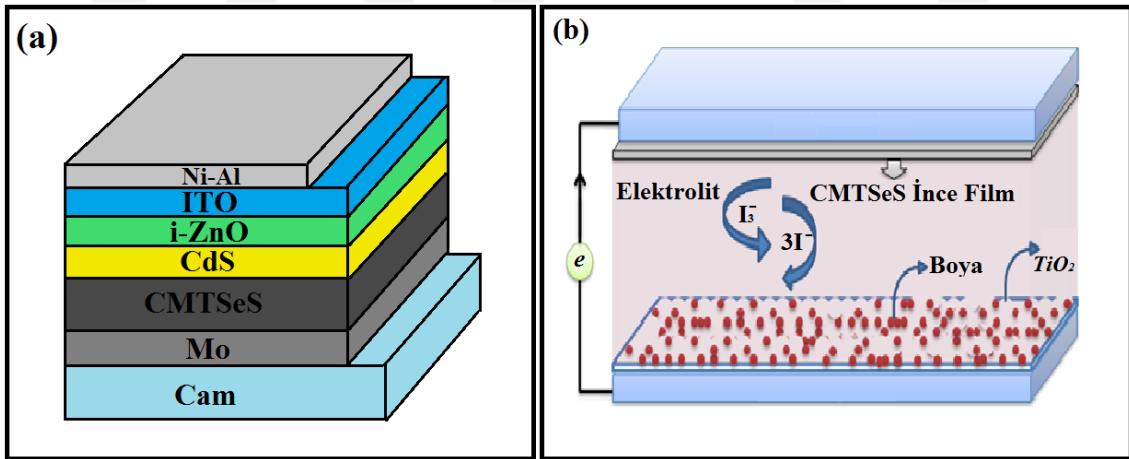
1.1.3.1. Nanokristal Tabanlı Güneş Hücreleri

Nanokristal tabanlı güneş hücreleri, yukarıda anlatılan güneş hücrelerinin dezavantajlarından dolayı bu yapılara alternatif olarak geliştirilmiştir. Burada kullanılan nanokristaller boyutlarının küçük olmasından dolayı birçok önemli özelliğe sahiptirler. Yığın haldeki yapılarda görülmeyen özellikler bu yapıların nano boyutlarında görülebilir. Boyutu değiştikçe yaptığı ışımının rengi de değişen kuantum noktacıklar bu yapılara örnek olarak verilebilir. Bu tip nanokristaller, dikkat çeken birçok özelliklerinden dolayı, güneş pili uygulamalarında son zamanlarda oldukça yaygın bir kullanıma sahiptirler. Bu malzemeler arasında son zamanlarda CIGSS yapılarına alternatif olarak geliştirilen CMTSeS nanokristalleri dikkat çekmektedir. CMTSeS

nanokristallerinin güneş pili uygulamaları yeni çalışılmasına rağmen oldukça yaygın bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır.

1.1.3.1.1. CMTSeS Nanokristal Tabanlı Güneş Hücreleri

Bu güneş pilleri CIGS güneş pillerine alternatif olarak geliştirilen CMTSeS nanokristalleriyle elde edilmişlerdir. CIGS nanokristallerinin yapısında bulunan In ve Ga elementlerinin bulunabilirliğinin az olması ve maliyetinin yüksek olması nedeniyle zehirli olmayan, güneş hücresi uygulamaları için ideal bant aralığı olan ve doğada bol miktarda bulunan elementlere sahip olan CMTSeS nanokristalleri geliştirilmiştir. Bu malzemelerin kullanıldığı güneş pillerinin laboratuvar ortamındaki maksimum verimliliklerinin %12,6 olduğu bildirilmiştir (Wang ve ark., 2013). Fakat teorik verimlilik hesaplamaları sonucunda ise bu güneş pillerinden %30-33'lük bir verim elde edilebileceği hesaplanmıştır (Jorna, 2012). Şekil 1.7'de CZTSeS nanokristallerine ait ince film ve boya duyarlı güneş hücrelerinin şematik gösterimi verilmiştir.

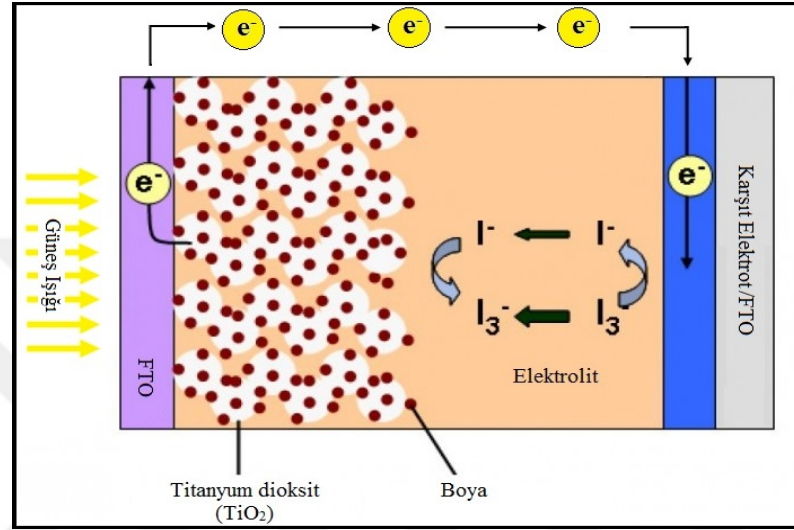


Şekil 1.7. CMTSeS nanokristallerinin (a) ince film ve (b) boya duyarlı güneş hücreleri

1.1.3.2. Boya Duyarlı Güneş Hücreleri

Boya duyarlı güneş pillerinde; boyayla duyarlaştırılmış fotoanodun ışığı soğurmasıyla, elektronlar uyarılır, uyarılan elektronlar yarı iletkene akar ve devreye katılması sonucunda da enerji üretimi gerçekleşir. Yukarıda temel çalışma prensibini anlattığımız

boya duyarlı güneş pillerinin laboratuvar ortamındaki verimlilikleri yaklaşık olarak %11 civarındadır. Bu güneş pilleri; flor katkılı kalay oksit cam (FTO), nano yapıli yarı iletken (genellikle TiO_2), ışığı soğuran boya tabakası, karşıt elektrot (örneğin platin) ve elektrolit (I^-/I_3^-) olarak isimlendirilen beş ana bileşenden oluşurlar (Ünver ve ark., 2013).

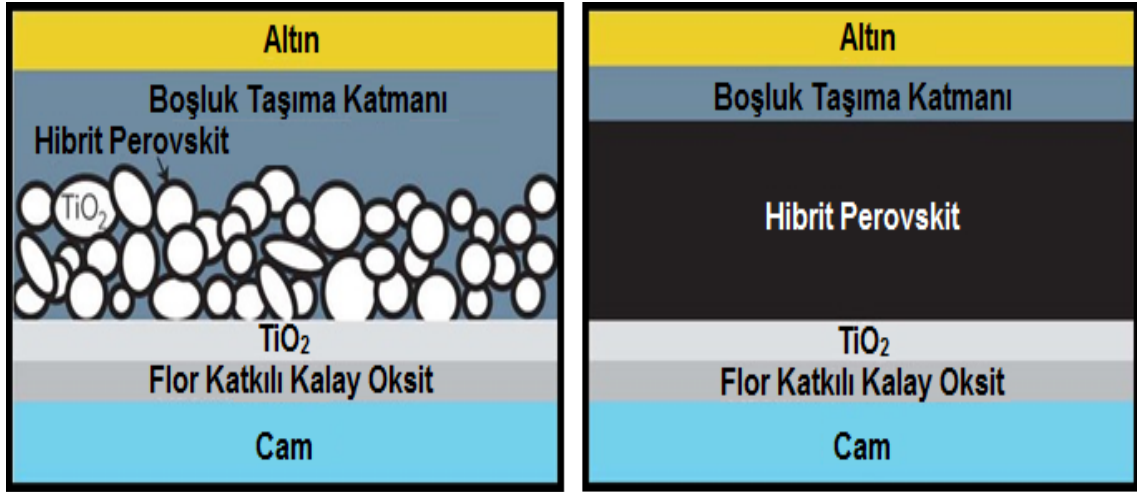


Şekil 1.8. Boya duyarlı güneş hücresi (Eslamian, 2014).

Boya duyarlı güneş hücreleri, şeffaf iletken iki oksit cam (çoğunlukla FTO) katmandan oluşur. Bu katmanlardan birisi boya ile duyarlaştırılmış TiO_2 katmanıdır. Diğer katman ise genellikle platinden oluşan karşıt elektrottur. Güneş hücresi bu iki elektrotun birleşiminden oluşur. Üst üste gelecek şekilde konulmuş elektrotlar arasına elektrolit enjekte edilir (Murat, 2011).

Şekil 1.8’de görülen boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensiplerini şu şekilde açıklayabiliriz. İlk önce güneş ışınları şeffaf camdan (FTO) geçerek titanyum dioksit üzerine tutturulmuş boya tarafından soğurulur. Boyaya ulaşan fotonlar buradaki elektronları uyararak elektronların TiO_2 ’in iletim bandına geçmesini sağlar. TiO_2 ’in iletim bandına geçen elektronlar FTO üzerinden devreye katılarak karşıt elektrota ulaşır. Elektron kaybetmiş boya ise eski haline dönmek için elektrolitten (I^-/I_3^-) bir elektron alır ve elektrolit bir elektronunu kaybeder. En son olarak elektrolite devreden bir elektronun gelmesiyle elektrolit indirgenir ve bir döngü tamamlanmış olur (Akman ve ark., 2013).

Yukarda bahsedilen boya duyarlı güneş pillerinin bir diğer şekli ise katı elektrolit kullanılan perovskit güneş pilleridir (şekil 1.9). Bu güneş pilleri ince olması, düşük maliyetli olması, düşük sıcaklıklarda kolay üretilibilmeleri gibi özelliklerinden dolayı son zamanlarda oldukça dikkat çekmektedir. Bu yapıların organik ve inorganik olarak iki farklı çeşidi bulunmaktadır ve bileşik içindeki anyon, yapısına göre farklı verimlilikler elde edilebilmektedir. Perovskit güneş hücreleri laboratuvar ortamında yaklaşık %21 civarında bir verimliliğe sahip olup henüz herhangi bir ticari uygulamasına rastlanmamıştır. Fakat bu güneş hücrelerin verimliliğinin %31'e kadar çıkabileceği bildirilmiştir (Sha ve ark., 2015).

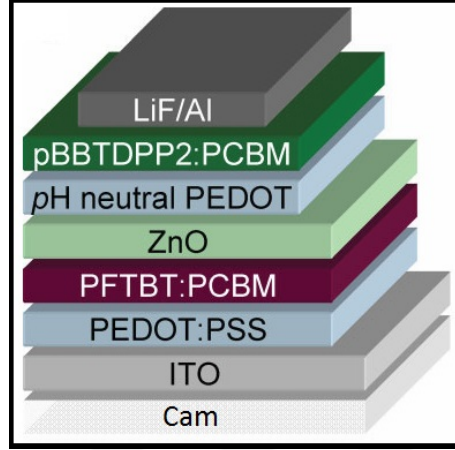


Şekil 1.9. Perovskit güneş hücresinin şematik gösterimi (Loi ve Hummelen, 2013)

1.1.3.3. Çok Eklemlili Güneş Hücreleri

Bu yapılar farklı bant aralıklarına sahip hücrelerin, verimi arttırmak amacıyla, bir araya gelerek oluşturdukları sistemlerdir (şekil 1.10). Bant aralığı yukarıdan aşağı azalacak şekilde bir araya getirilirler. Düşük enerjili fotonları dar bant aralığına sahip hücrelere, yüksek enerjili fotonları ise geniş bant aralığına sahip hücrelere düşürülür. Böylece hem yüksek enerjili fotondan hem düşük enerjili fotondan yararlanarak verim artırılabilir (Boz, 2011; Küpeli, 2005). Ayrıca bu tür yapılarda inorganik ve organik malzemeler bir arada kullanılabilir. Bu durum ise ince, esnek, hafif ve kolay üretilbilir aygıtların geliştirilmesine olanak sağlayabilmektedir (Kuş ve ark., 2014). Bu tür güneş pillerinde en yüksek verim dört veya daha fazla eklemlili güneş pilleriyle laboratuvar

ortamında yaklaşık %38 iken yoğunlaştırıcı kullanılarak elde edilen güneş pillerinin verimi %46 olarak elde edilmiştir.

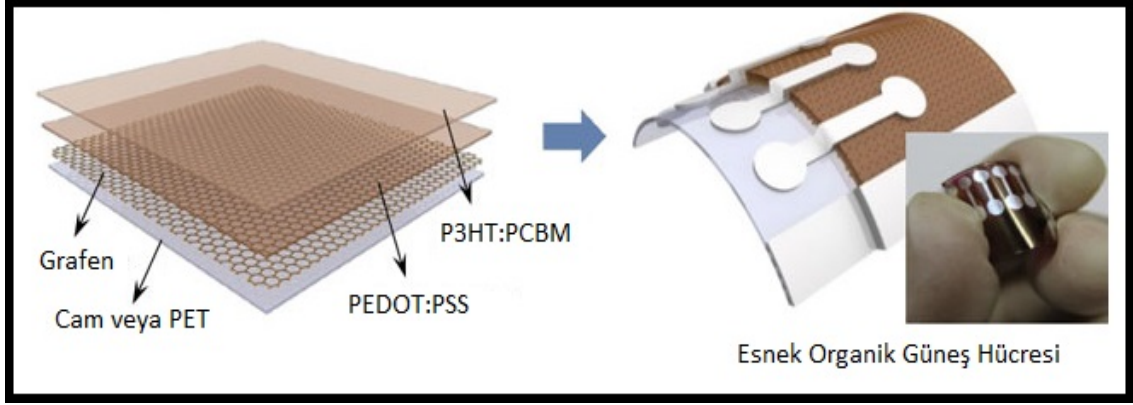


Şekil 1.10. Çok eklemlı güneş pilleri (Gilot ve ark., 2010).

1.1.3.4. Organik Güneş Hücreleri

Organik güneş pilleri iki metal elektrot arasına organik malzemelerin yerleştirilmesiyle elde edilen bir güneş pili çeşididir (şekil 1.11). Bu hücrelerde ışığın soğurulmasıyla elektron-boşluk çiftleri (eksiton) oluşur ve bu oluşan elektron-boşluk çiftleri alıcı (akseptör) ve verici (donör) ara yüzeyine yayılırlar. Bu ara yüzeyde yük ayrımının oluşumuyla boşluklar anotta, elektronlar ise katotta toplanarak akım elde edilir (Akman ve ark., 2013). Bu şekilde çalışan organik güneş hücreleri; düşük maliyetli olması, geniş yüzeylere uygulanabilir olmaları, hafif olmaları ve yüksek verimli yük transferi gibi özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedirler (Zafer, 2006).

Organik moleküllerin çeşitliliğinin çok olması verim ve kararlılığın artırılmasında oldukça önemli etkidir. Organik moleküllerinin kimyasal yapıları kolayca değişebilir bu nedenle bu özellikleri soğurma aralığının istenilen şekilde ayarlanabilmesine olanak sağlamaktadır. Fakat bu malzemelerin bu tür avantajlarının yanında bir takım dezavantajları da vardır. Örneğin; diğer güneş hücrelerine göre daha hassas olduklarından uzun ömürlü olabilmeleri için hava ve nemli ortamdan muhafaza edilmeleri gerekmektedir (Akman ve ark., 2013). Yukarıda avantajları ve dezavantajları bahsedilen bu güneş hücreleriyle laboratuvar ortamında yaklaşık %11, ticari modülde ise yaklaşık %8 verimlilik elde edilmiştir.



Şekil 1.11. Organik güneş hücresi (Lee ve ark., 2012).

1.2. Nanokristaller

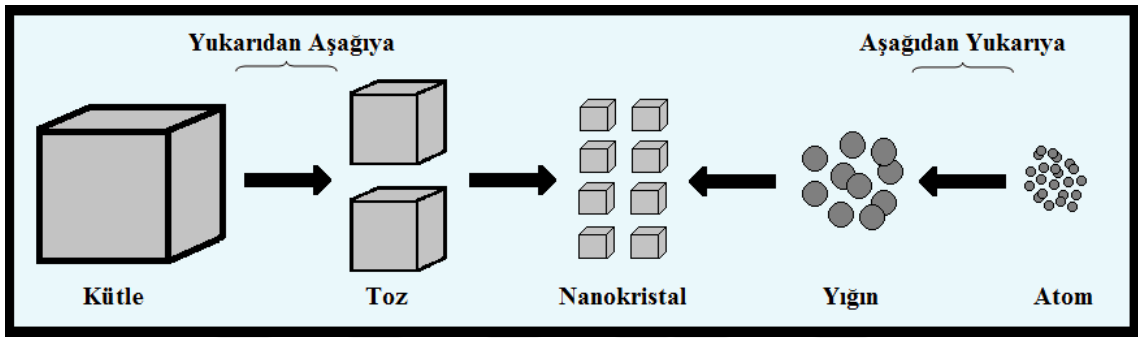
Nano boyut, bir metrenin milyarda biri olarak tanımlanabilir. Boyutu 1 ile 100 nanometre (nm) arasında değişen parçacıklara da nanokristaller diyebiliriz (Yer, 2012). Nano yapılar ilk adım 1959 yılında Richard Feynman'ın "Aşağıda pek çok oda var" adlı konuşmasıyla atılmıştır ve ilk kez Bell laboratuvarlarında Louis E. Brus (1973) tarafından keşfedilmiştir. Bu yapılar makro boyuttan nano boyuta indikçe kuantum sınırlama etkisi altına girerek farklı özellik gösterirler. Örneğin, kuantum nokta denilen kristal yapıların boyut dağılımı değiştikçe farklı renkte floresans ışımaya yapmaktadır. Fe_3O_4 nanokristalleri yığın halde ferromanyetik özellik gösterirken, nano boyutlarda süperparamanyetik özellik göstermesi de örnek olarak verilebilir. Bu özelliklerin oluşmasını sağlayan kuantum sınırlama etkisi, uyarılmış elektron ile boşluk (eksiton) arasındaki mesafe (eksiton Bohr yarıçapı) ile alakalıdır. Hacimsel malzemelerde kristal boyutu karakteristik eksiton Bohr yarıçapından daha büyüktür bu eksiton için yeterli boşluk anlamına gelir. Eğer kristal boyutu eksiton Bohr yarıçapına yakın veya daha küçük bir değere yaklaşırsa, enerji seviyesi sürekli şekilde davranmak yerine ayrık şekilde davranmaya başlar. Aralarında küçük ve sonlu ayrımların olduğu bu duruma kuantum sınırlama etkisi denilmektedir (Durmuşoğlu, 2011).

Nanokristaller bu ve benzeri ileri denilebilecek özelliklerinden dolayı; elektrik-elektronik, biyomedikal, otomotiv ve kimya gibi birçok sektörde kullanılmaktadırlar.

Nanokristallerin fiziksel, kimyasal ve yapısal özellikleri kullanılan başlangıç maddelerine göre veya sentez şekline göre değişiklik gösterdiğinden dolayı farklı sentez yöntemleri geliştirilmiştir (Köse, 2013).

1.2.1. Nanokristallerin Üretim Metotları

Nanokristallerin üretim metodları yukarıdan aşağı (Top down) ve aşağıdan yukarı (Bottom up) olarak adlandırılan iki başlık altında incelenmektedir (şekil 1.12).



Şekil 1.12. Nanokristallerin üretim yöntemi

Yukarıdan aşağı üretim metoduna; mekaniksel enerji üretim yöntemi, termal üretim yöntemi, yüksek enerji ve parçacık üretim yöntemi, kimyasal üretim yöntemi, litografik üretim yöntemi ve doğal üretim yöntemlerini örnek olarak verebiliriz. Bu yöntemlerde hacimsel malzemelere dışarıdan enerji verilerek malzemenin nano boyutta küçük parçalara ayrılması temel alınmaktadır.

Aşağıdan yukarı üretim metodlarına ise; kimyasal buhar kaplama, kimyasal buhar yoğunlaştırma, sol-jel ve sprej piroliz yöntemlerini örnek olarak verebiliriz. Bu yöntemlerde ise atomik ve moleküler boyuttaki yapılar kimyasal reaksiyonlar sonucu büyüyerek parçacık oluştururlar.

Kolloidal nanokristaller de aşağıdan yukarı üretim metoduyla sentezlenmektedir ve yığın maddeye göre birçok ileri özellikleri vardır. Bu özellikler arasında, istenilen çözücüde kolloid haline getirilebilmesi, boyutlarının ve şekillerinin ayarlanabilmesi ve istenilen yüzeylere kolaylıkla kaplanabilmeleri gibi özellikleri öne çıkmaktadır. Bu tür avantajlarından dolayı birçok alanda kullanılmaktadırlar (Özel, 2014).

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

İnorganik kristal malzemeler iletkenlik bakımından, iletken ($E_g \leq 0.1$ eV), yarı iletken ($0.5 \leq E_g \leq 3.5$ eV) ve yalıtkan ($E_g \geq 4$ eV) olarak üç gruba ayrılırlar. Bu malzemelerin elektriksel karakteristikleri incelendiğinde; iletken malzemeler elektrik akımını iyi iletirlerken yalıtkanların neredeyse hiç iletmedikleri, yarı iletkenlerin ise dışarıdan ısı veya ışık enerjisi gibi bir enerjiye maruz kalmaları durumunda iletken gibi davranabildikleri görülmektedir. Yarı iletkenler bu ve benzeri özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılabilirler. Güneş hücresi uygulamaları da bu alanlardan biridir.

Güneş enerjisini elektrik enerjisine çeviren güneş pili uygulamalarının birçok çeşidi vardır. Bunlar arasında yüksek güç dönüşüm verimliliğine (%20,3) ve iyi bir kararlılığa sahip olan $CuIn_xGa_{1-x}Se_yS_{1-y}$ (CIGSS) ince film güneş pilleri dikkat çekmektedir. Ayrıca güneş pili uygulamaları için uygun bant aralığına ve yüksek soğurma katsayısına sahiptirler. Fakat indiyum ve galyumun doğada az bulunması, ince filmlerin tanecik boyutlarının küçük olması ve tanecik sınırlarında yeniden birleşmenin olması gibi dezavantajları sebebiyle CIGSS ince film güneş pillerinin üretimi kısıtlıdır (Du ve ark. 2012). Yukarıda bahsedilen bu dezavantajlardan dolayı, bilim adamları doğada bol bulunan ve CIGSS'lere benzer yapıda kalkojenit yapılar üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar sonucunda kristal yapısı ve optik özellikleri CIGSS'ın yapısına benzemesinden dolayı CMTSeS'ler alternatif bir malzeme olarak ortaya çıkmıştır (Yan ve ark., 2012). Bileşenlerinin doğada bol miktarda bulunması, zehirli olmaması, maliyetinin düşük olması, fotovoltaiik güneş pili uygulamaları için uygun bant aralığı ve soğurma katsayısına sahip olması ve ayarlanabilir bant aralığının olması gibi birçok ileri özelliğinden dolayı ise zamanla daha da ilgi çekici bir malzeme haline gelmiştir.

2.1. CMTSeS (M = Fe, Co ve Zn) Nano-Yapıların Sentez Yöntemleri

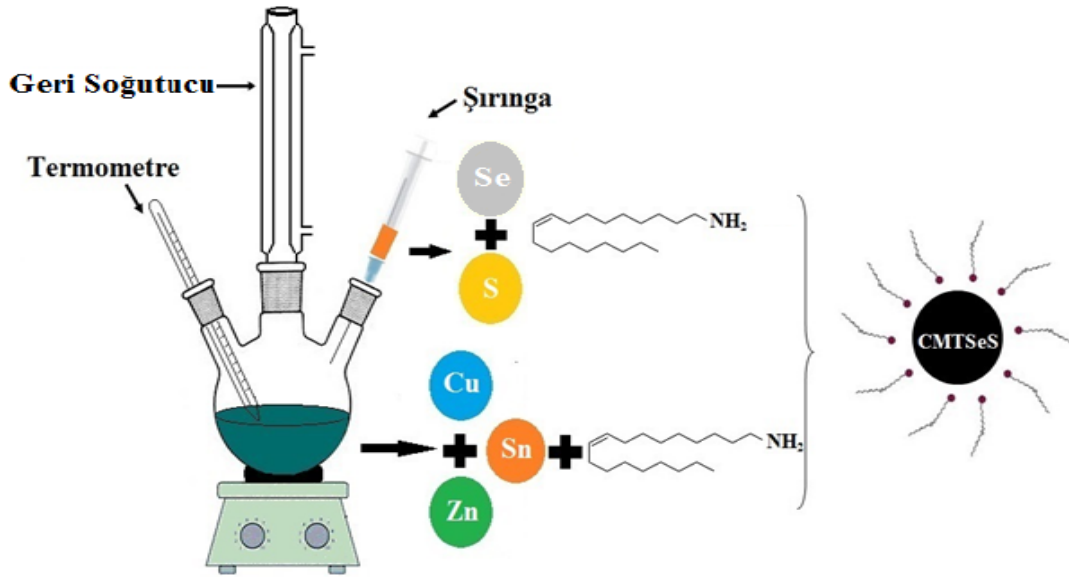
CMTSeS'ler sıcak besleme, elektroçirime, hidrotermal ve mikrodalga destekli sentez gibi birçok farklı metotlarla sentezlenebilmektedirler. Ancak bu metotların arasında koloidal bir yöntem olan sıcak besleme yöntemi ile istenilen saflıkta, tercih edilen boyutta, düşük atmosfer basıncında ve kısa sürede nanokristaller elde edilebilmektedir.

Bu yöntem yukarıda bahsedilen özelliklerinden dolayı literatürde oldukça fazla kullanılan bir yöntem olup detaylarından aşağıda bahsedilmektedir.

2.1.1. Sıcak Besleme Yöntemi

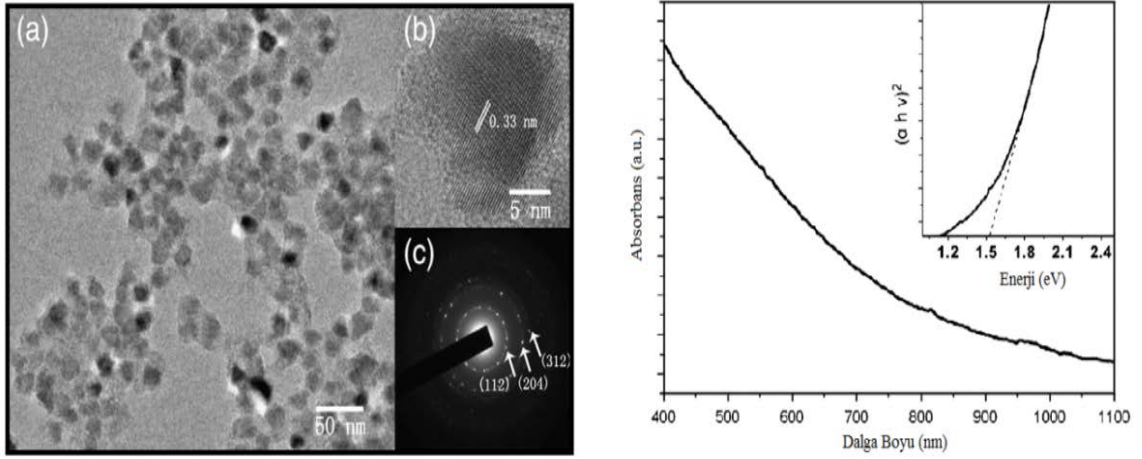
Kolloidal nanokristal üretim yöntemlerinden biri olan sıcak besleme sentez yönteminde, nanokristal yapılar, bu maddeyi oluşturan bileşiklerinin yüzey aktif maddeler ve/veya organik çözücüler içerisinde bozulmasıyla elde edilir (Özel, 2014). Bu yöntemde; taneciklerin kristal boyutu, şekli ve kompozisyonu kontrol edilebilir.

Literatürde bu yöntemle çeşitli malzemelerin sentezlendiği çalışmalar mevcuttur. Bu maddeler arasında $\text{Cu}_2\text{MSn}(\text{SeS})_4$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ ve Fe^{2+}) nanokristaller de önemli bir yer teşkil etmektedir. Şekil 2.1’de örnek bir CZTS üretim şeması verilmiş ve takip eden paragraflarda bu konuyla ilgili literatür örnekleri verilmiştir.



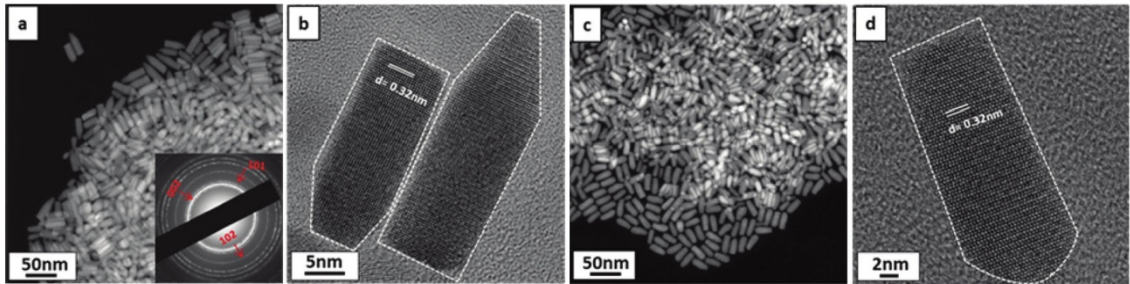
Şekil 2.1. Sıcak besleme sentez yönteminin şematik gösterimi

Wei ve ark. (2010) tetragonal yapıda, bant aralığı 1.52 eV ve parçacık boyutu yaklaşık 17 nm olan $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) nanokristallerini 240 °C’de 2 saat boyunca sıcak besleme yöntemiyle yapılan sentez ile elde etmişlerdir. Şekil 2.2’de bu çalışma sonucu elde edilmiş olan CZTSe nanokristallerin TEM görüntülerine UV-vis sonuçları verilmiştir.



Şekil 2.2. CZTS nanokristallerin TEM görüntüleri ve UV sonucu (Wei ve ark.,2010).

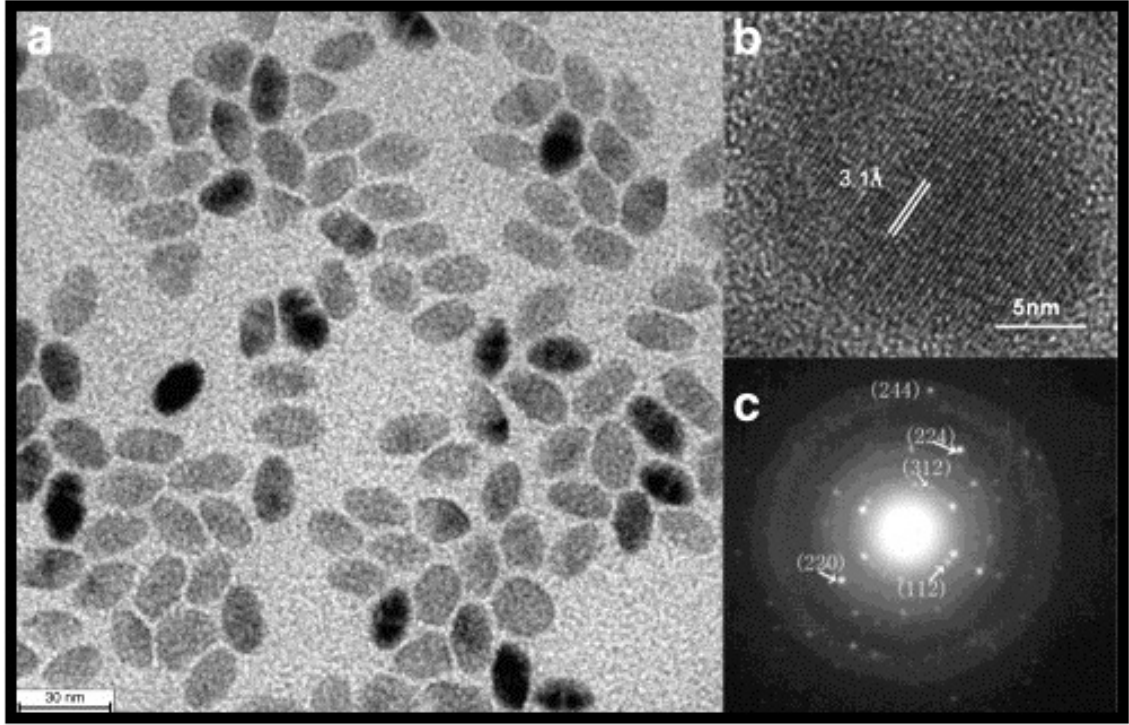
Başka bir çalışmada ise koloidal CZTS nanokristaller vürtzit kristal yapısında ve çubuksu şekillerde sentezlenmiştir. Şekil 2.3’de bu yapıların TEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden nano-çubukların çok iyi kristallendikleri ve homojen yapıda olmalarının yanı sıra ortalama uzunluklarının yaklaşık olarak 35 nm ve ortalama yarıçaplarının ise yaklaşık 11 nm oldukları görülmektedir. UV-vis spektrometre ölçüm sonucundan ise CZTS nanokristallerin direkt optik bant aralığı 1.43 eV olarak hesaplanmıştır (Singh ve ark., 2012).



Şekil 2.3. CZTS nano-çubukların TEM görüntüleri (Singh ve ark., 2012).

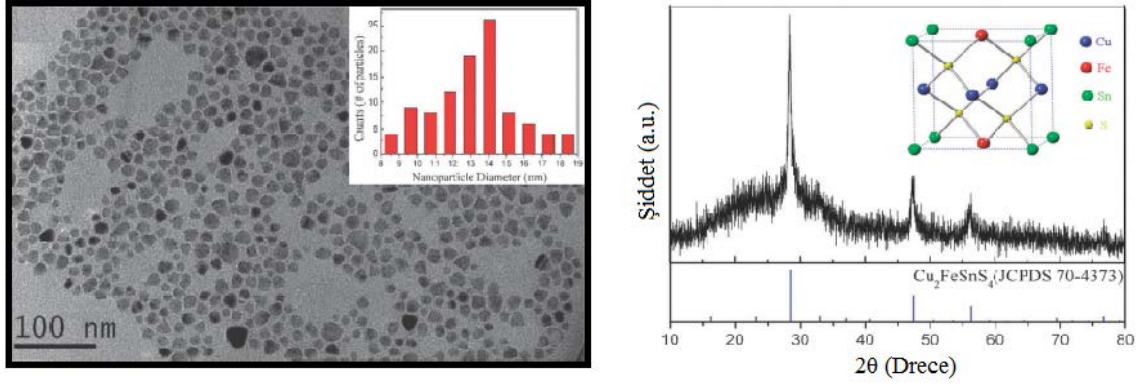
Wei ve ark. (2012) diğer bir çalışmalarında, elipsoit yapıdaki CZTS nanokristallerini 235 °C’de 30 dakika boyunca sentez sonucu elde etmişlerdir ve çeşitli karakterizasyon teknikleri ile analizleri gerçekleştirmişlerdir. Bu karakterizasyon sonuçlarından, nanokristallerin tetragonal kristal yapısında ve bant aralığının 1.52 eV olduğu gösterilmiştir. Şekil 2.4’de verilen TEM görüntülerinden ise bu nanokristallerin

ortalama uzunluk ve genişliklerinin yaklaşık olarak sırasıyla 22.5 nm ve 13.9 nm olduğu görülmüştür.



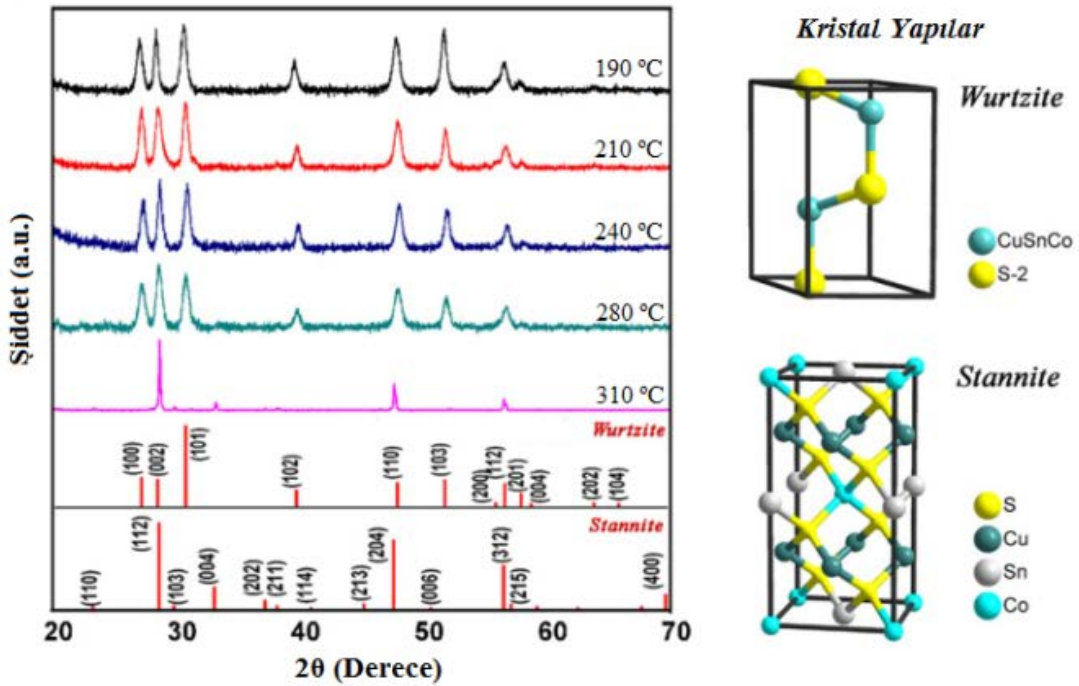
Şekil 2.4. Cu_2MSnS_4 nanokristallerin TEM görüntüleri (Wei ve ark.,2012)

Yan ve ark. (2011) şekil 2.5’de TEM ve XRD sonuçları verilen çalışmalarında, ortalama yarıçapları yaklaşık olarak 13.1 nm, bant aralığı yaklaşık 1.28 eV ve tetragonal kristal yapıya sahip olan $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS) nanokristallerini 280 °C’de gerçekleştirdikleri sentez ile elde etmişlerdir. Yaptıkları ön fotoelektrik karakterizasyonlar ile CFTS nanokristaller p-tipi iletkenliğe, iyi bir fotoelektrokimyasal yanıtı ve iyi bir foto kararlılığa sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu tür özelliklerinden dolayı CFTS nanokristallerin fotovoltaj uygulamaları için umut verici olduğunu rapor etmişlerdir.



Şekil 2.5. CFTS nanokristallere ait TEM ve XRD sonuçları (Yan ve ark., 2012)

Doğada bol bulunan alternatif malzemelerden biri de $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (CCTS) yapısıdır. Zhang ve ark. (2013) CCTS nanokristallerini 190, 210, 240, 280 ve 310 °C gibi farklı sıcaklıklarda sentezlemişlerdir. Bu çalışma sonucu elde ettikleri nanokristallere ait XRD sonuçları Şekil 2.6’da verilmiştir. Bu sonuçlarına göre sıcaklık arttıkça yapı vürtzit fazdan stanit faza dönüşmektedir. Vürtzit fazdaki CCTS nanokristallerin bant aralıklarını yaklaşık olarak 1.58 eV olarak hesaplamışlardır. Fakat 310 °C’de stanit fazda bulunan CCTS nanokristaller farklı soğurma davranışları göstermiş ve bu nedenle bant aralığını ortalama 1.41 eV olarak hesaplamışlardır.

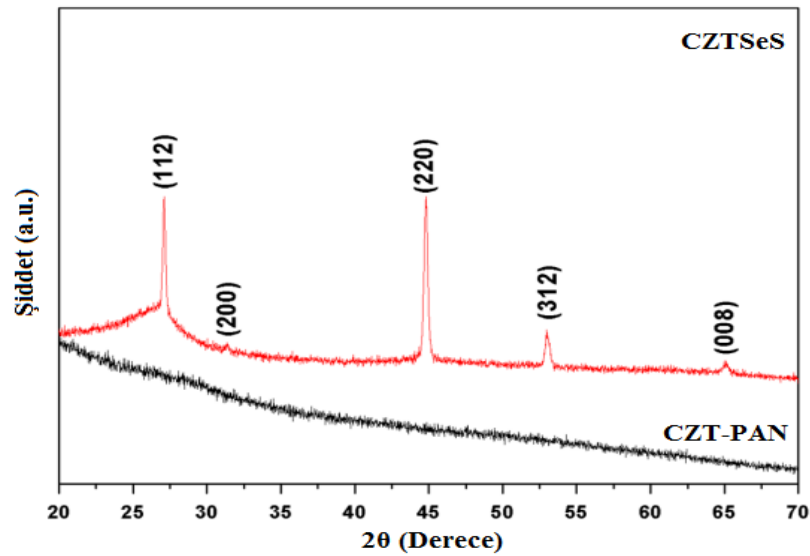


Şekil 2.6. Farklı sıcaklıklardaki CCTS nanokristallerin XRD sonuçları (Zhang ve ark., 2013)

2.1.2. Elektroğirme Yöntemi

Elektroğirme yöntemi; filtrasyon, fonksiyonel tekstil, enerji, sensör, katalizör ve biyomühendislik gibi birçok uygulama alanına sahip nano boyutta fiber (nonolif) üretimine olanak sağlayan bir üretim yöntemidir. Bu yöntemle polimer, polimer karışımları, sol-jeller, kompozitler ve inorganik malzemeler gibi çeşitli malzemelerle nanofiber elde edilebilmektedir (Çelebioğlu ve ark. 2010). Literatürde bu yöntemle sentezlenmiş birçok CMTSeS ($M = Zn^{2+}, Co^{2+}$ ve Fe^{2+}) nanofiber çalışmaları mevcuttur ve aşağıda bu çalışmalardan bahsedilmiştir.

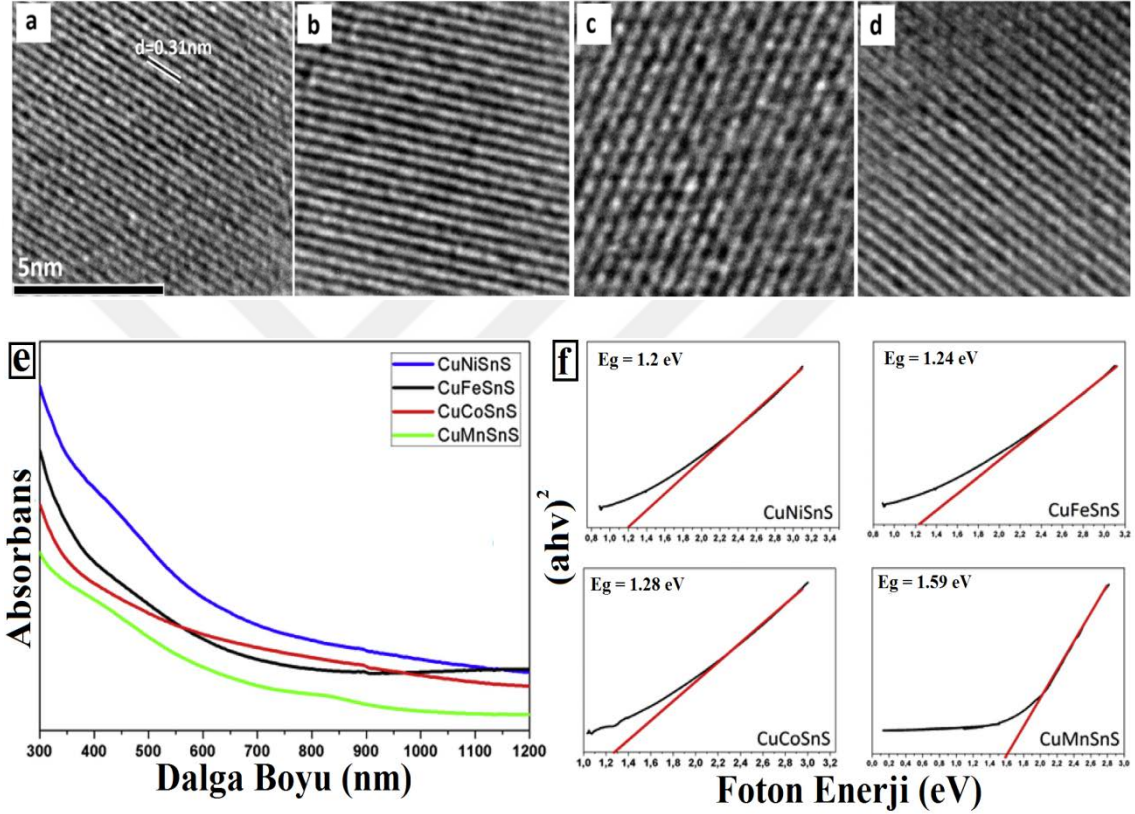
Özel ve ark. (2015), $Cu_2ZnSnSe_{4-x}S_x$ (CZTSeS) nanofiberlerini elektroğirme tekniği ile üretmişlerdir. Şekil 2.7’de elde ettikleri fiberlere ait XRD sonuçları görülmektedir. Bu sonuçlardan, kristalizasyon işleminden önceki amorf fiberlerin XRD de herhangi bir pik vermediğini ancak kristalizasyon işleminden sonra tamamen saf yapıda CZTSeS nanofiberlerine ait piklerin gözlemlendiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca bu çalışma sonucu elde edilen fiberlerin ortalama çaplarının 250 nm, bant aralığının yaklaşık olarak 1.64 eV ve bant aralıklarının belirlenmesinde Se/S oranlarının etkisinin olduğunu rapor etmişlerdir. (Özel ve ark., 2015).



Şekil 2.7. CZT-PAN ve CZTSeS nanofiberlerin XRD sonuçları (Özel ve ark., 2015)

Özel yapmış olduğu diğer bir çalışmada ise Cu_2MSnS_4 ($M = Fe, Co, Ni$ ve Mn) nanofiberlerini üretmiş ve çeşitli analiz yöntemleri ile karakterize etmiştir. Yapılan

analiz sonuçlarına göre bu yöntem ile saf ve iyi kristallenmiş nanofiberlerin üretilbileceği gösterilmiştir. Şekil 2.8’de görüldüğü üzere, bu çalışma sonucu elde edilen $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ ve $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ nanofiberlerin iyi bir kristallik gösterdiği ve bant aralıkları sırasıyla 1.2, 1.24, 1.28 ve 1.59 eV olduğu görülmektedir. Bu karakterizasyonların sonucunda elde edilen bu nanofiberlerin birçok enerji uygulaması için umut vaat eden maddeler olduğu bildirilmiştir (Özel, 2016).



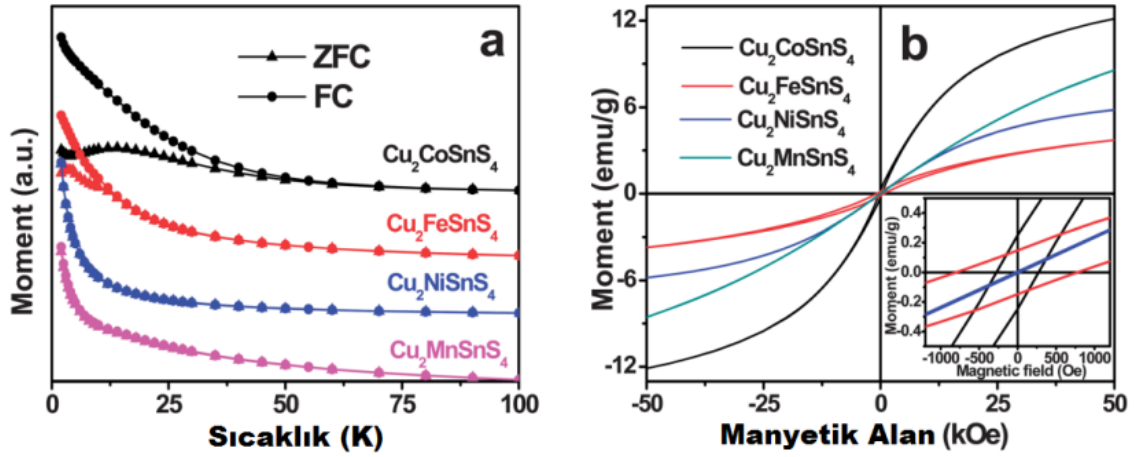
Şekil 2.8. (a) CFTS, (b) CCTS, (c) CNTS ve (d) CMTS nanofiberlerine ait HR-TEM, (e) UV-vis absorbanans grafiği ve (g) bant aralığı enerji diyagramı (Özel, 2016).

2.1.3. Hidrotermal Yöntem

Hidrotermal yöntem, genellikle normal koşullarda çözünürlüğü düşük maddeleri yüksek sıcaklık ve basınç altında çözücü içinde çözmek ve kristallendirmek için kullanılır (Ay, 2011). Bu yöntemde parçacık büyüklüğünü kontrol etmek mümkündür. Aşağıda bu yönteme ait bazı çalışmalara ait örnekler verilmiştir.

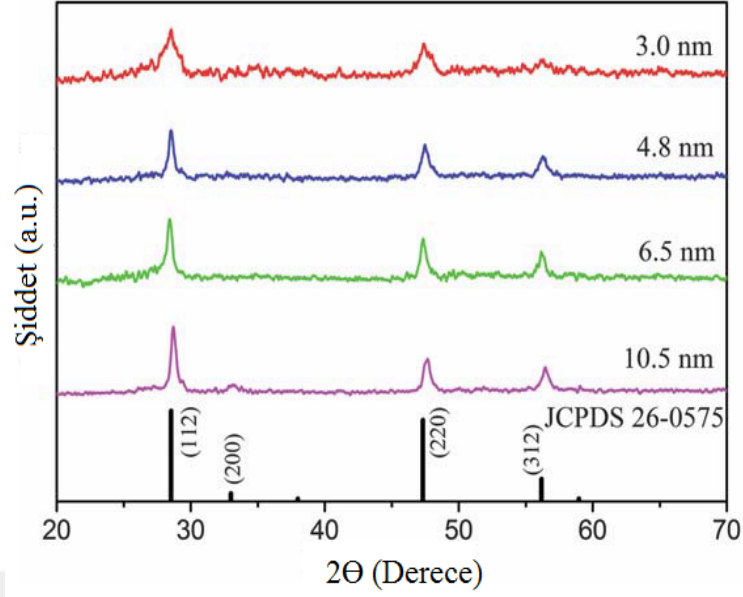
Cui ve ark. (2012), yaptıkları çalışmada dört tip CMTS ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ve Mn) nanokristallerini sentezlemişlerdir. Yaptıkları çalışma sonuçlarından, M^{+2} katyonunun

değiştirilmesi ile yapının kristal fazında ve manyetik özelliklerinde değişiklikler olduğunu göstermişlerdir. Şekil 2.9'da bu çalışmaya ait manyetik ölçüm sonuçları verilmiştir. Bu çalışma ile Cui ve ark. CMTS maddesi için bir katyonun değiştirilmesi ile farklı optik ve manyetik özelliklerde maddelerin elde edilebileceğini göstermişlerdir.



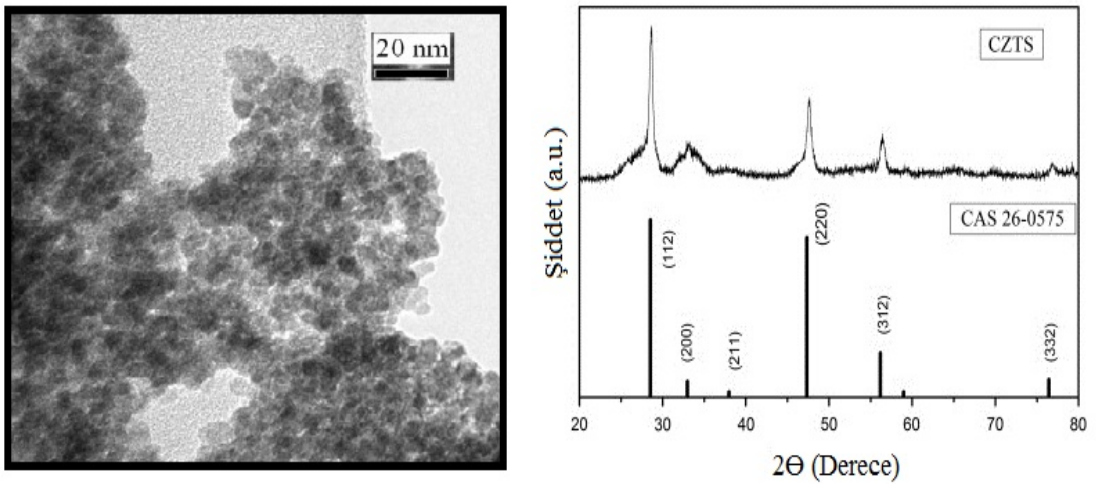
Şekil 2.9. CMTS nanokristallerine ait (a) sıcaklığa bağlı manyetik özelliğini (b) alana bağlı manyetik özelliğini gösteren grafik (Cui ve ark., 2012)

Bir diğer çalışmada; Liu ve ark. (2013) CZTS nanokristallerini 180 °C'de 6 ile 48 saat arasında değişen sürelerde sentezlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlardan, nanokristal yarıçaplarını sırasıyla 6 saatte 3.0 nm, 12 saatte 4.8 nm, 24 saatte 6.5 nm ve 48 saatte 10.5 nm olarak bulmuşlardır. Bu çalışmaya ait XRD sonuçları şekil 2.10'da verilmiştir. Bu sonuçlardan nanokristal çaplarının zamanla büyüdüğünü ve buna bağlı olarak daha iyi XRD piklerinin bu sayede elde edildiğini göstermişlerdir.



Şekil 2.10. CZTS nanokristallerin XRD sonuçları (Liu ve ark., 2013)

Liu ve ark. (2013) yapmış oldukları bir başka çalışmada güneş hücrelerinde kullanılmak üzere CZTS nanokristalleri 180 °C’de 24 saatte sentezlemişlerdir. Sentezlenen CZTS nanokristallerin TEM ve XRD sonuçları şekil 2.11’de verilmiştir ve bu sonuçlara göre elde ettikleri nanokristallerin saf kesterit yapısında, ortalama yarıçaplarının ise 5.1 nm civarında olduğunu iddia etmişlerdir. Ancak aşağıda da görüldüğü üzere bu çalışma sonucu elde edilen nanokristallere ait XRD sonuçlarından yapıda bazı amorfliklerin olduğu anlaşılmaktadır.

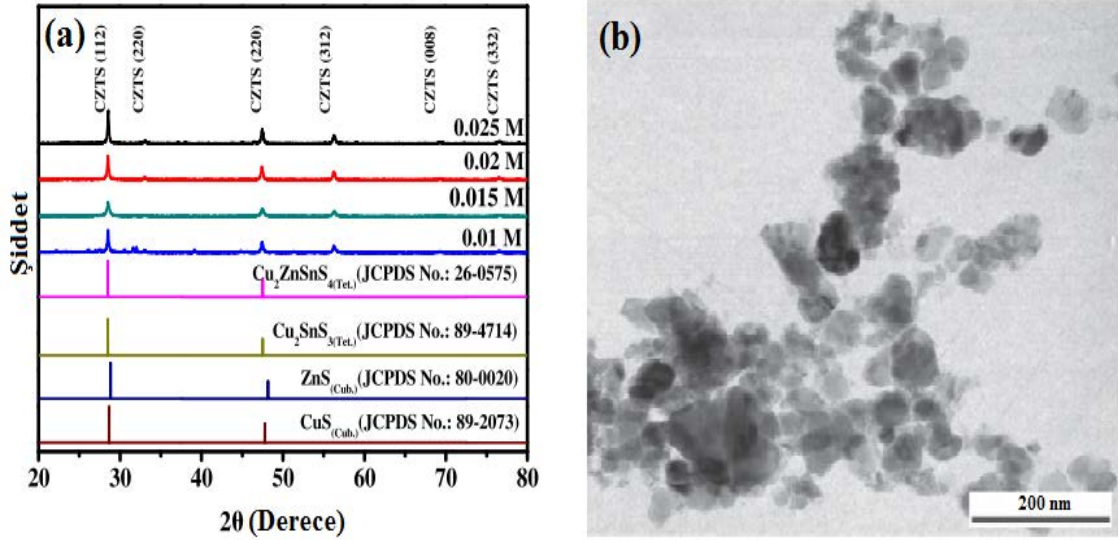


Şekil 2.11. CZTS nanokristallerin XRD ve TEM görüntüleri (Liu ve ark., 2013).

2.1.4. Mikrodalga Yöntemi

Mikrodalga destekli sentezde, çözücü veya reaktifin mikrodalğanın enerjisini soğurarak ısı enerjisine dönüştürmesi ve bu sayede reaksiyonun başlaması ilkesine dayanmaktadır (Menteşe, 2008). Literatürde mikrodalga destekli CMTSeS nanaokristal sentezleri de mevcuttur. Bu sentez yöntemine aşağıdaki çalışmalar örnek olarak verilebilir.

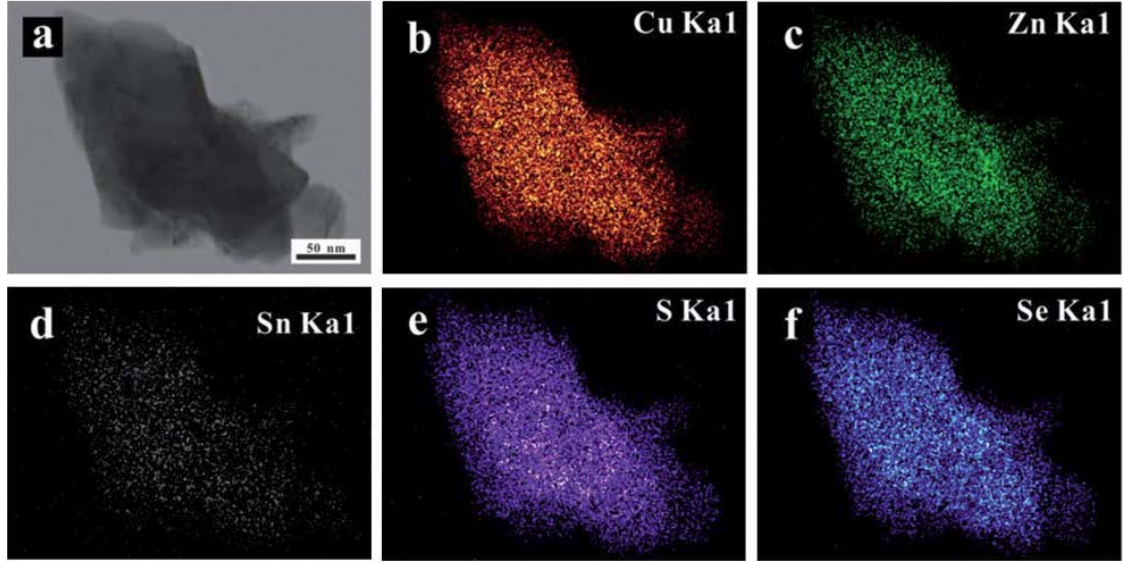
Shin ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada CZTS nanokristallerini sülfürizasyon işlemine tabi tutarak, mikro dalga destekli sentez yöntemiyle sentezlemiştir ve çeşitli karakterizasyon teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Şekil 2.12’de bu nanokristallere ait XRD ve TEM sonuçları verilmiştir. TEM sonuçlarına göre nanokristallerin homojen bir boyut dağılımına sahip olmadıkları görülmektedir. Ancak XRD sonuçlarından nanokristallerin kesterit yapıda olduğu ve kristalleşmenin iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 2.12. CZTS nanokristallerine ait (a) XRD ve (b) TEM sonuçları (Shin ve ark., 2012).

Shin ve ark. (2012) yapmış oldukları diğer bir çalışmada bant aralığı 1.14 eV ile 1.46 eV arasında olan CZTSeS nanokristalleri mikrodalga destekli sentez yöntemiyle selenyum buharında sentezlemiştir. Yapılan karakterizasyon sonuçlarından CZTSeS kristallerinin kesterit fazında olduğunu ve ayrıca şekil 2.13’de de görüldüğü üzere

CZTSeS yapısını oluşturan bütün elementlerin kristal içerisinde düzgün dağıldığını göstermişlerdir.



Şekil 2.13. CZTSeS nanokristallerine ait STEM-EDS analiz sonucu (Shin ve ark., 2012).

2.2. CMTSeS Nanokristallerin Uygulama Alanları

Nanokristaller önceki bölümlerde bahsettiğimiz önemli ve üstün birçok özelliklerinden dolayı çeşitli uygulama alanlarına sahiptirler. Biyoteknoloji, lazer sistemleri, optik devreler, fotovoltaiik sistemler ve ışık yayan diyotlar (LED) bu uygulama alanlarından bazılarıdır (Tilki, 2012). Günümüzün en önemli ihtiyaçlarından olan enerji ihtiyacının yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilebilmesi için daha verimli güneş hücrelerine ihtiyaç vardır. Bu sebeple fotovoltaiik sistemlerin geliştirilmesi elzem bir ihtiyaç olup bu sistemlerde kullanılan malzemeler, düşük maliyetli, doğada bol miktarda bulunabilmesi, uzun fonksiyonel ömürlü olması ve yüksek güç dönüşüm verimliliği gibi bazı özelliklere sahip olmalıdır (Zhou ve ark., 2013). Bunun için birçok farklı malzeme geliştirilmektedir. Nanokristal maddelerde bu amaç doğrultusunda geliştirilen maddeler arasındadır.

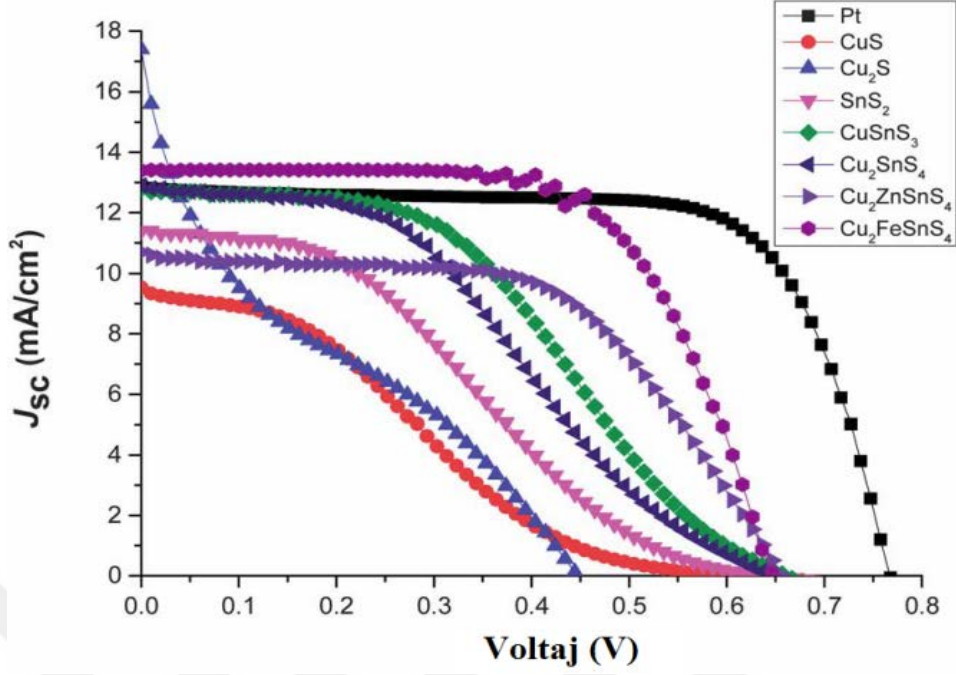
Son zamanlarda fotovoltaiik malzemeler için CIGS ve CdTe nanokristalleri öne çıkmasına rağmen indiyum ve tellür maddelerinin doğada az bulunuşu ve kadmiyumun zehirli olmasından dolayı bu maddelerin fotovoltaiik sistemlerde kullanımını

kısıtlanmaktadır. Bu engeli aşmak için, indiyum yerine çinko ve kalay kullanılmasıyla CIGS yapısına benzer yapıda ve teorik olarak %33 verimlere çıkabileceği hesaplanan CZTSeS nanokristalleri geliştirilmiştir. Üretilen bu alternatif malzeme; elementlerinin doğada bol miktarda bulunması, bileşenlerinin zehirli olmaması, diğer kullanılan maddelere göre ucuz olması, yüksek soğurma katsayısına ve 1.0 ile 1.5 eV arasında ayarlanabilir bant aralığına sahip olması gibi bazı özelliklere sahiptirler. Bahsedilen bu avantajlı özelliklerinden dolayı CMTSeS nanokristallerin literatürde farklı alanlarda kullanılmasına yönelik birçok çalışma bulunmaktadır. Aşağıda bu çalışmalara ait örnekler verilmiştir.

2.2.1. CMTSeS (M = Co²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺) Nanokristallerin Boya Duyarlı Güneş Pili Uygulamaları

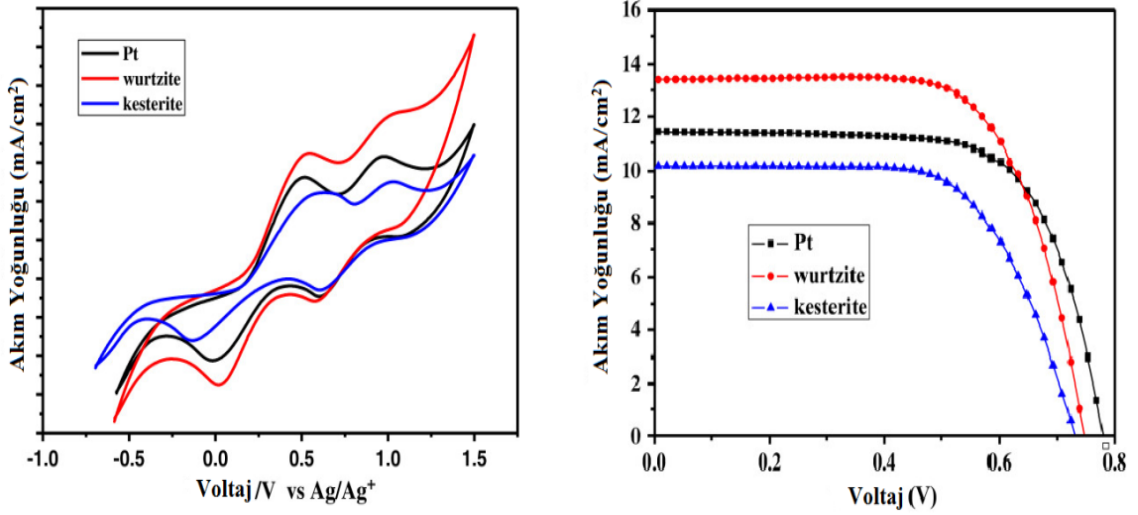
CMTSeS (M = Co²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺) nanokristallerinin birçok boya duyarlı güneş pili uygulaması bulunmaktadır. Bu uygulamalara aşağıdaki gibi örnekler verilebilir.

Park ve ark. (2013), yapmış oldukları çalışmada CuS, Cu₂S, SnS₂, CuSnS₃, Cu₂SnS₄, Cu₂ZnSnS₄ ve Cu₂FeSnS₄ (CFTS) kalkojenit yapılar sentezleyerek güneş hücrelerinde karşıt elektrot olarak kullanmışlardır ve bu yapıların verimlilikleri incelenip Pt ile karşılaştırılmıştır. Bu yapılar arasında bakır katyonlarının değerlilik durumuna bağlı olarak doluluk faktörlerinde bir artma eğilimi gözlenmiştir. Bakır iyonlarının pozitif değerlilikleri yapıların bağlarının daha kuvvetli olmasına ve dolayısıyla kimyasal kararlılığının daha iyi olmasına neden olduğu bildirilmiştir. Bu güneş pillerinin J-V grafikleri şekil 2.14'de verilmiştir ve en yüksek %7.1 verimli Pt güneş pili, ikinci olarak da %5.6 verimli CFTS güneş pili olduğu belirtilmiştir. J-V sonuçlarından Pt güneş pilinin FF değeri CFTS güneş piline göre daha fazla iken karşıt elektrotların seri direncine bağlı olarak akım yoğunluğunun az olduğu gösterilmiştir. Bu durum ise güneş pili verimliliklerini doğrudan etkilediği bildirilmiştir. XRD sonuçlarından CFTS nanokristallerinin çinkoblend kristal yapıda ve parçacık boyutu 30 ile 40 nm arasında olduğu rapor edilmiştir.



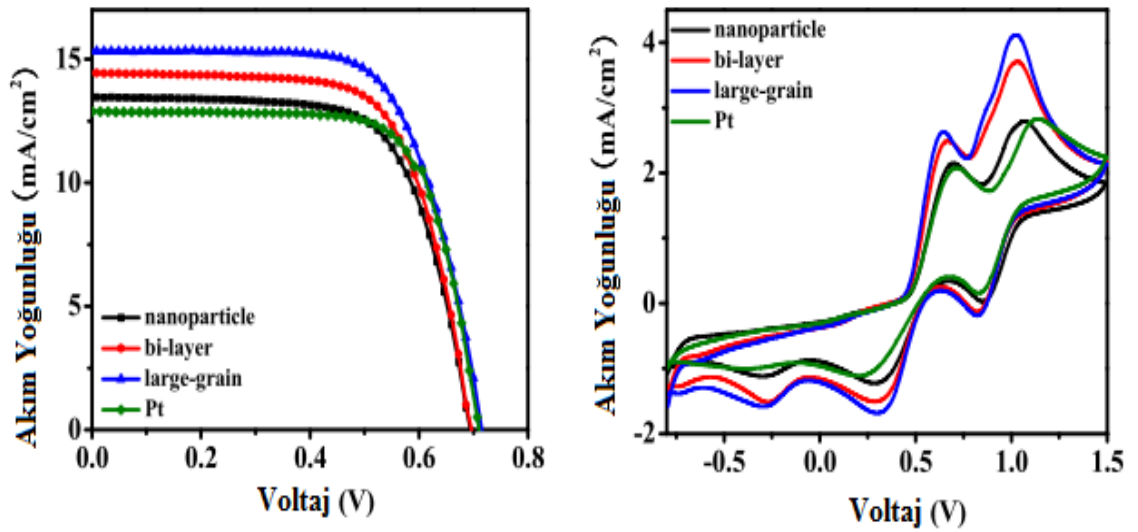
Şekil 2.14. Farklı kalkojenit yapılarına ait J-V grafiği (Park ve ark., 2013).

Kesterit ve vürtzit kristal yapısında olan CZTS nanokristallerinin karşıt elektrot olarak kullanılan bu çalışmada, karşıt elektrotların verimlilikleri incelenmiştir. Bu çalışmada, CZTS nanokristaller damla-dökme yöntemiyle kaplanarak 2 μm kalınlığında ince filmler elde edilmiştir. Bu ince filmlerle elde edilen boya duyarlı güneş pillerinin verimlilikleri sırasıyla kesterit yapı için %4.89, vürtzit yapı için %6.89 olarak hesaplanmıştır. Döngüsel voltametri (CV) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) sonuçları vürtzit CZTS nanokristallerin elektro katalitik aktivitesinin diğer yapıya göre daha iyi olduğu gösterilmiş ve bu sayede de daha verimli güneş pillerinin elde edildiği rapor edilmiştir (Kong ve ark., 2013). Şekil 2.15’de CZTS nanokristallerine ait CV ve J-V sonuçları verilmiştir.



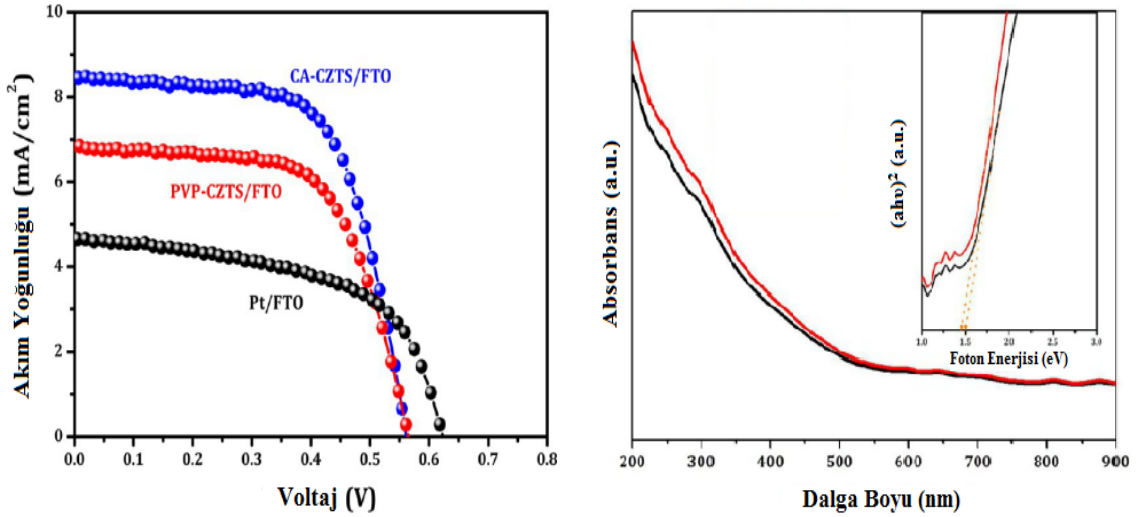
Şekil 2.15. CZTS nanokristallere ait CV ve J-V sonuçları (Kong ve ark., 2013).

Bir diğer çalışmada, Chen ve ark. (2014), CZTSeS nanokristallerini çözelti temelli ve hızlı ısıtma tekniğiyle sentezlemişler ve boya duyarlı güneş pillerinde CZTSeS filmlerin kristalleşme etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada, hızlı ısıtma tekniğinin güzel kristaller elde edilmesinde ve büyük boyutta taneciklerin oluşmasında önemli rol oynadığı görülmüştür. Yapılan analizler sonucunda büyük tanecikli yapıların diğerlerine göre daha iyi kristalleştiklerini, elektrokatalitik aktivitelerinin daha iyi olduğu ve bu durumun güneş pili verimliliğine doğrudan etkisinin olduğu bildirilmiştir. Şekil 2.16'de farklı boyuttaki nanokristallere ait J-V grafiği verilmiştir ve büyük tanecikli nanokristallerin verimi %13 ile platinden daha iyi olduğu bildirilmiştir.



Şekil 2.16. CZTSeS nanokristallerine ait I-V ve CV grafikleri (Chen ve ark., 2014).

Mali ve ark. (2014), CZTS dörtlü yapısını nanofiber olarak sentezleyerek karşıt elektrot olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır. CZTS nanofiberleri PVP (polivinilpirolidon) ve CA (selüloz asetat) polimerleriyle iki tür olarak sentezlemişlerdir.



Şekil 2.17. CZTS nanofiberlerin J-V grafiği ve UV-Vis sonucu (Mali ve ark., 2014).

Şekil 2.17’de görüldüğü gibi bu çalışmada PVP-CZTS nanofiberi, CA-CZTS nanofiberi ve platini karşıt elektrot olarak kullanarak verimlilikleri karşılaştırılmıştır. Verimlilikleri sırasıyla PVP-CZTS yapısının %3.10, CA-CZTS yapısının %3.9 ve platinin ise %1.72 olarak hesaplanmıştır. Yapılan karakterizasyonlar sonucunda CA-CZTS karşıt elektrotunun seri direncinin diğer karşıt elektrotların seri dirençlerinden daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum ise CA-CZTS güneş pillerinden, diğer güneş pillerine göre daha iyi verim elde edilmesine neden olmuştur.

Diğer bir çalışmada ise solvotermal yöntemle sentezlenmiş CZTSe ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) nanokristaller boya duyarlı güneş hücrelerinde karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada, CZTSe nanokristallerini FTO üzerine damla-dökme yöntemi ile kaplayarak karşıt elektrot olarak kullanmışlardır.

samples	thickness (μm)	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF (%)	efficiency ($\eta\%$)
50 μL	1.9	12.69	0.73	41.19	3.82
100 μL	2.8	10.39	0.78	47.31	3.85
150 μL	4.0	9.76	0.79	49.50	3.80
200 μL	4.5	8.18	0.76	60.49	3.78
Pt	0.1	12.23	0.70	47.27	4.03

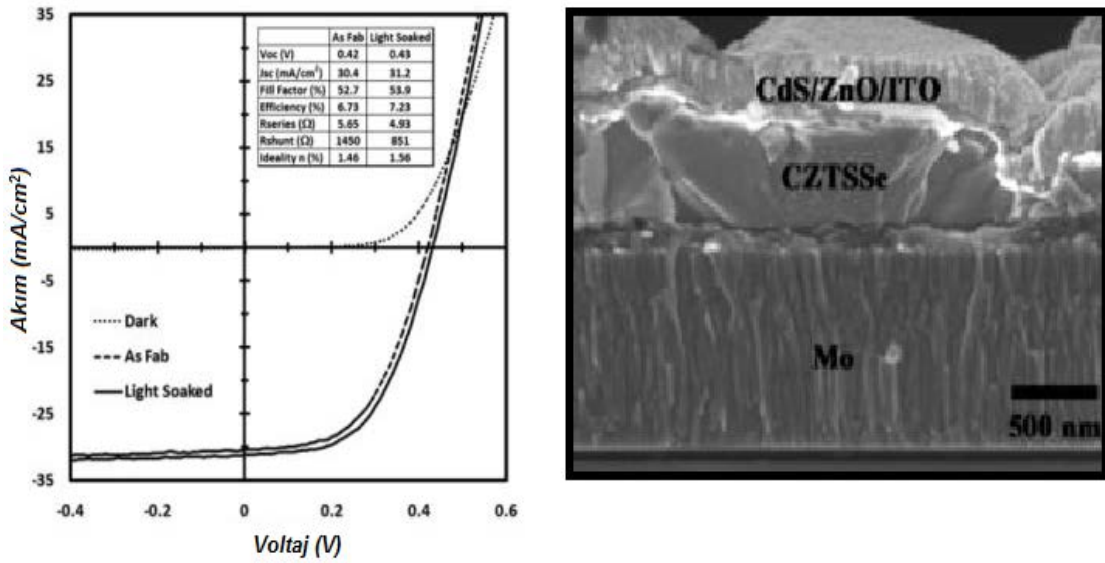
Şekil 2.18. Farklı yoğunluklarda CZTSe boya duyarlı güneş pili verimlilik tablosu (Du ve ark., 2012).

Şekil 2.18’de kaplama şartlarına göre CZTSe pillerin verimlilikleri gösterilmiştir. Bu çalışmada, film kalınlıklarının ayarlanmasıyla hücre veriminin değiştiği ve en yüksek verimliliğe %3.85 olarak 2.8 μm kalınlıkta ulaşıldığı rapor edilmiştir (Du ve ark., 2012).

2.2.2. CMTSeS Nanokristallerinin Diğer Uygulama Alanları

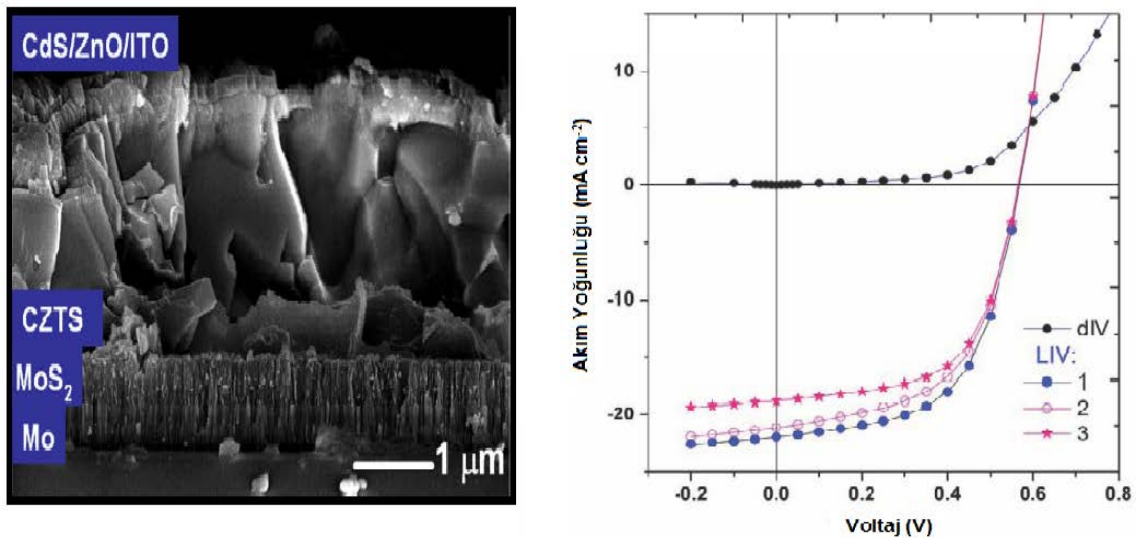
CMTSeS nanokristallerinin boya duyarlı güneş hücre uygulamalarının yanı sıra farklı birçok uygulamalarda kullanılmışlardır. Bu çalışmalardan bir kaçına aşağıda değinilmiştir.

Guo ve ark. (2010), CZTSSe yapısının ince film güneş pili uygulamasını çalışmışlardır. Güneş pili uygulamasında kullanılacak CZTS nanokristallerini sıcak besleme metodu ile sentezlemişlerdir ve 1 μm kalınlıkta olacak şekilde molibden kaplı camın üzerine kaplamışlardır ve üretilen ince filmleri selenizasyon işlemine tabi tutularak CZTSeS filmleri elde etmişlerdir. Üretilen bu ince filmler üzerine nihai pil üretimi için gerekli olan diğer katmanlar da kaplanmış ve bu şekilde CZTSeS güneş hücresi elde edilmiştir. Elde edilen CZTSeS güneş hücrelerinin görünür bölgede yaklaşık olarak %90 kuantum verimliliğine ve %7.2 güç dönüşüm verimliliğine sahip olduğu görülmüştür. Aşağıdaki şekil 2.19’de CZTSeS ince film güneş hücresine ait I-V ölçüm sonuçları ve SEM kesit görüntüleri verilmiştir.



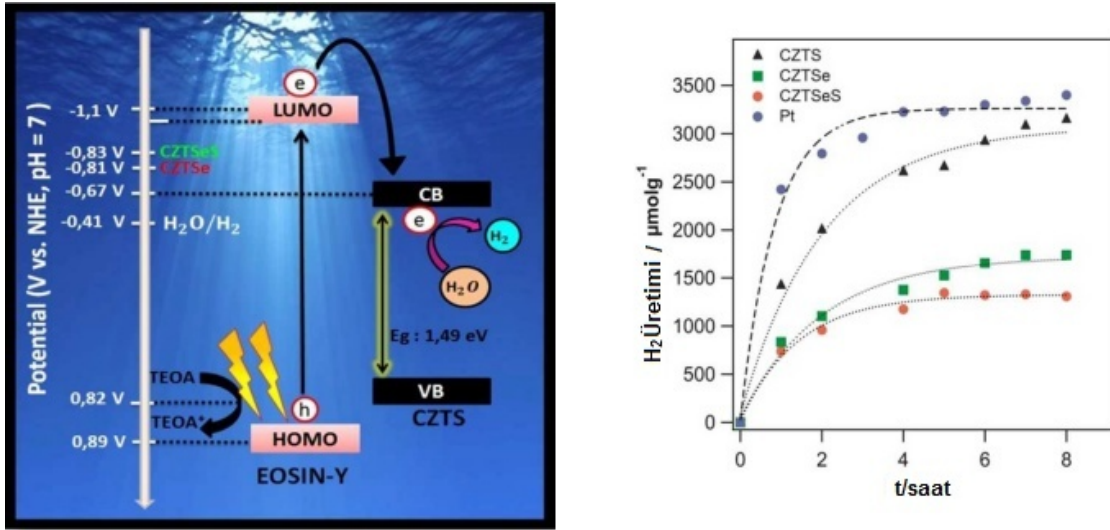
Şekil 2.19. CZTSSe ince film güneş hücresi akım-voltaj grafiği ve SEM görüntüsü (Guo ve ark.,2010).

Bir diğer çalışmada ise bakır, çinko ve kalay metalleri molibden kaplı cam yüzeyine elektro-kaplama yöntemiyle kaplanmış ve azot ortamında 585 °C'de 12 dakika sülfürizasyon işlemine tabi tutularak CZTS ince filmler elde edilmiştir. Bu filmler kimyasal banyo ile CdS, saçırma tekniğiyle *i*-ZnO, 130 nm olacak şekilde İTO ve son olarak da elektron ışını buharlaştırma tekniği ile kontak Ni/Al ve MgF₂ yansıma önleyici kaplanmış. Elde edilen ince filmlerin SEM görüntüleri, J-V grafikleri şekil 2.20'da verilmiştir ve bu grafikten güç dönüşüm verimliliği yaklaşık %7.3 olarak bulunmuştur (Ahmed ve ark., 2012).



Şekil 2.20. CZTS ince film güneş pili SEM görüntüsü J-V grafiği (Ahmed ve ark., 2012).

Gönce ve ark. (2015), elektroğirme yöntemiyle, hidrojen üretiminde kullanılmak üzere, yaklaşık 250 nm yarıçapında CZTS, CZTSe ve CZTSeS nanofiberlerini katalizör olarak kullanılmak üzere üretmişlerdir. Üretilen bu nanofiberler, görünür bölgede su içerisinde boya duyarlı hidrojen üretiminde soy metallere alternatif olarak katalizör özellik göstermişlerdir. Şekil 2.21’de de görüldüğü üzere, CZTS nanofiberlerin hidrojen üretim oranı, iletim bant seviyelerine bağlı olarak, CZTSe ve CZTSeS nanofiberlerin hidrojen üretim oranlarından daha fazla olduğu ve platinden elde edilen üretim değerlerine de yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar ile CZTS’lerin platin e alternatif olarak kullanılabilceği gösterilmiştir.

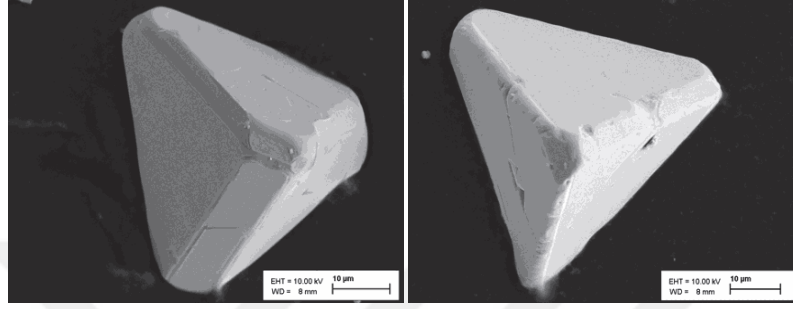


Şekil 2.21. Hidrojen üretiminin şematik gösterimi ve hidrojen üretim oranlarını gösteren grafik (Gönce ve ark., 2015).

Başka bir çalışmada Özel ve ark. (2015), bant aralığı 1.2 ile 1.5 eV arasında olan ve 200 nm civarında bir yarıçapa sahip olan $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ nanofiberlerini üreterek hidrojen üretim denemeleri yapmışlardır. Bu çalışmalarda üretilen CCTS nanofiberler CZTS ve Pt ile karşılaştırılmış ve CCTS nin daha yüksek hidrojen verimi verdiği gösterilmiştir. Bu çalışma ile de yukarıdaki birçok örnekte bahsedildiği üzere bir katyon değişikliği ile daha verimli üretimler yapılabileceği gösterilmiştir.

Literatürdeki diğer bir çalışmada ise Samiepour ve ark. (2015), CZTS membranları üreterek yakıt üretiminde kullanmışlardır. Bu çalışmada CZTS nanokristaller kullanılarak membran üretimi gerçekleştirilmiştir ve bu membranlar farklı sıcaklıklarda

asitle aşındırma işlemine tabi tutulmuşlardır. Asitle aşındırma işleminin sıcaklığı arttıkça, çapları 20 ile 38 nm arasında olan tekli taneler ile yapılan membranların kalınlığı $2\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ olacak şekilde azaldığı rapor edilmiştir. Şekil 2.22’de SEM görüntülerinden de anlaşıldığı üzere CZTS nanokristallerin üçgen piramit yapıda olduğu gösterilmiştir.



Şekil 2.22. CZTS toz parçacıklarının SEM görüntüsü (Samieipour ve ark., 2015).

Koushiisfahani ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada ürettikleri CZTS membranları yakıt hücrelerinde kullanmışlardır. Bu çalışmada kullanılan CZTS tek taneli membranlar farklı oranlarda iki polimerin kullanılmasıyla oluşturulmuştur. Yapılan ölçümler sonucu Nafyon içeren polimer konsantrasyonu arttıkça dirençte azalma ve iletkenlikte artma gözlenmiştir ve bu sonuçlar şekil 2.23’de de verilmiştir (Koushiisfahani ve ark., 2015).

	R(Ohm)	l(m)	A(m ²)	$\rho = \frac{R \cdot A}{l}$	R · L/A
S1	150.9	$7.00 \cdot 10^{-06}$	$7.85 \cdot 10^{-05}$	1694	$5.91 \cdot 10^{-04}$
S2	87	$1.00 \cdot 10^{-05}$	$7.85 \cdot 10^{-05}$	684	$1.46 \cdot 10^{-03}$
S3	79	$7.80 \cdot 10^{-06}$	$7.85 \cdot 10^{-05}$	796	$1.26 \cdot 10^{-03}$
S4	103.2	$7.00 \cdot 10^{-06}$	$7.85 \cdot 10^{-05}$	1158	$8.64 \cdot 10^{-04}$
S5	85	$9.50 \cdot 10^{-06}$	$7.85 \cdot 10^{-05}$	702	$1.42 \cdot 10^{-03}$
S6	48.9	$9.20 \cdot 10^{-06}$	$7.85 \cdot 10^{-05}$	418	$2.40 \cdot 10^{-03}$
S7	55.7	$5.00 \cdot 10^{-06}$	$7.85 \cdot 10^{-05}$	875	$1.14 \cdot 10^{-03}$

Şekil 2.23. Farklı oranlarda polimer içeren CZTS membranların iletkenlik ve dirençlerini gösteren tablo (Koushiisfahani ve ark., 2015).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

CMTSeS nanokristallerini sentezlemek için kullanılan kimyasal maddeler:

Bakır (II) asetat monohidrat (%99.99) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot\text{H}_2\text{O}$, çinko (II) asetat dihidrat (%99.99) $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O})$, demir (II) asetat (%99.99) $(\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2)$, kobalt (II) asetat (%99.995) $((\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Co})$, selenyum toz (%99.5), sülfür toz (%99.5), 2-propanol (%99.5) ve etanol (%99.8) Sigma-Aldrich'den; kalay (II) asetat (%95) $(\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2)$ Alfa-Aesar'dan; Oleylamin %70 Acros Organics'den; toluen ise VWR'den temin edilmiştir.

Boya duyarlı güneş hücrelerini oluşturmak için kullanılan malzemeler:

Titanyum (IV) oksit, N-719 (%95) (Di-tetrabutylamonyumcis-bis(isotiyosiyanat) bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dikarboksilat) rutenyum(II)), metanol, etilen glikol Sigma-Aldrich'den; potasyum iyodür (%99.5), iyodür (%99.8), tetra-izopropil orta-titanat $(\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti})$ ve asetik asit (CH_3COOH) Merck'den; flor katkılı kalay oksit cam (FTO) ise Opv. Tech.'den temin edilmiştir.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Üretilen nanokristallerin Bruker Advance D8 model (1.5406 dalga boylu Cu kaynağı) X-ışınları kırınımı cihazı (XRD) ile kristal yapısı, Thermo Scientific marka Nicolet 6700 FT-IR / NXR FT-Raman Modül model raman spektroskopisi ile faz saflığı, Zeiss Evo model enerji dağılım spektroskopisi ile kompozisyonu, JEOL JEM-2100F 200 kV model geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile kristal yapısı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojisi, Biochrom Libra S22 model ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektrofotometresi (UV-Vis) ile optiksel özellikleri, üç elektrotlu Ivium-compact Stat model döngüsel voltametri (CV) ile elektrokimyasal özellikleri, elktrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile fotovoltaiik özellikleri,

Keithley 4200 SCS karakterizasyon sistemi ve ışık kaynağı olarak (Solar Light XPS 300 solar spectrum) 30 mWcm^{-2} standart güneş ışınımı (AM 1.5 filtrelili ksenon ark lambası) ile akım voltaj karakteristiği incelenmiştir. SPS Polos SPIN150i/200i model döndürme kaplama sistemi ile de CCTSeS, CZTSeS, CFTSeS ve Pt ince filmleri elde edilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. CMTSeS Nanokristallerinin Sentez Yöntemi

CMTSeS nanokristalleri, farklı geçiş metalleri ($M = \text{Zn, Co veya Fe}$) kullanılarak, daha önce yayınlanan sıcak besleme metoduyla sentezlenmiştir (Kuş ve ark., 2014). Bu metoda göre, 2 mmol bakır (II) asetat, 1 mmol M (II) asetat (çinko (II) asetat, kobalt (II) asetat veya demir (II) asetat) ve 1 mmol kalay (II) asetat üç boyunlu balona konularak 10 ml oleylamin içerisinde çözüldü ve ortama argon gazı beslenerek çözelti manyetik karıştırıcı ile sürekli karıştırıldı. Sentez sıcaklığı $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ayarlanarak çözelti ısıtılmaya başlandı. Çözeltide $180 \text{ }^\circ\text{C}$ civarında kırmızımsı kahverengi renk dönüşümü gözlemlendi. Bu sıcaklıkta ayrı olarak 3 ml oleylamin içerisinde çözünen toz sülfür sentez ortamına enjekte edildi. Reaksiyon, sıcaklık $280 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında 20 dakika boyunca devam etti. 20 dakika sonunda reaksiyon sıcaklığı oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Son olarak CMTSeS nanokristallerini çöktürmek için reaksiyon karışımı üzerine, tolüen –2-propanol (35 ml tolüen, 5 ml 2-propanol) karışımı eklendi ve 2500 rpm'de 1 dakika boyunca santrifüj edilerek çöktürme işlemi tamamlandı. Nanokristallerin üzerinde fazladan kalabilecek yüzey aktif maddelerden kurtulmak için, çöktürülen nanokristaller etanol ile birkaç kez yıkanarak $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat kurutuldu ve bu şekilde kullanıma hazır hale getirildi.

3.2.2. Güneş Pili üretimi

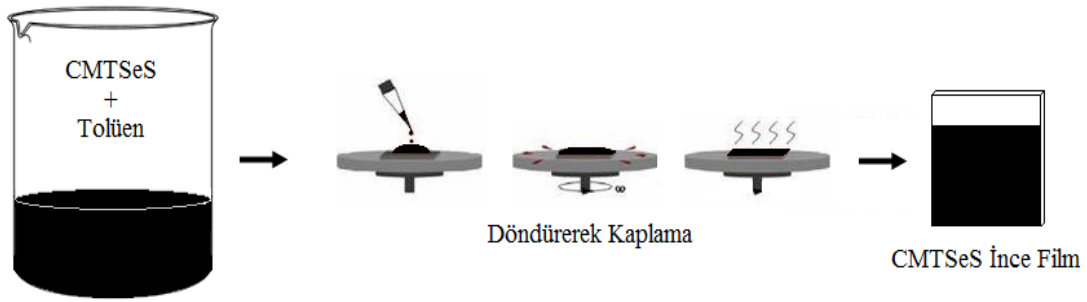
3.2.2.1. Altaşların Temizlenmesi

Güneş pillerinde ince filmlerin oluşturulacağı altaşların temizliği oldukça önemlidir. Çünkü seçilen altaşın kirliliği oluşturulan filmin elektriksel ve optiksel özelliklerini etkileyebilir bu yüzden istenilen deneysel sonuçlara ulaşamayabilmiz. Altaş olarak FTO cam kullanıldı ve camlar $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ ebatlarında kesildi. Kesilen camlar bir

sıra temizleme işlemine tabi tutuldu. İlk önce camlar köpüklü su ile yıkanıp iyice durulandı ve ardından yıkanan camlar ultrasonik su banyosunda sırasıyla 10 dakika saf su, 10 dakika etanol en son olarak da tekrar saf su ile yıkandı. Yıkanan camlar kurutulup kaplamaya hazır hale getirildi.

3.2.2.2. CMTSeS Karşıt Elektrotların Hazırlanması

Sentezler sonucu elde edilen CMTSeS nanokristaller, 10 mg/ml oranında olacak şekilde toluen içerisinde çözündürülerek CMTSeS çözeltileri hazırlandı. Bunu takiben bu çözelti yaklaşık 45 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırıldı ve bu sayede homojen bir çözelti hazırlanmaya çalışıldı. Ardından hazırlanan bu çözelti ile kaplama işlemlerine başlandı.



Şekil 3.1. Döndürme kaplama tekniği ile ince film kaplama

Yukarıdaki şekilde (şekil 3.1) de görüldüğü üzere CMTSeS çözeltisi döndürme kaplama yöntemiyle FTO üzerine, 3000 rpm hızda ve 30 saniye süreyle kaplandı. Kaplama işlemi bu şekilde 15 kez tekrarlandı ve nanokristallerin yüzeye daha iyi tutunmasını ve daha düzgün film oluşturmasını sağlamak için, her kaplama sonunda filmler 150 °C’de 10 dakika ısıl işleme tabi tutuldu ve bu şekilde karşıt elektrotların üretimi tamamlanarak kullanıma hazır hale getirildi.

3.2.2.3. TiO₂ Fotoanotların Üretimi

TiO₂ filmlerin elde edilmesi için sıyırma (doctor-blade) tekniği kullanıldı. Şekil 3.2’de görüldüğü gibi aktif alan bant yardımıyla yaklaşık 1 cm² olacak şekilde ayarlandı. 3 ml etanol içerisinde çözünen 400 mg nano-toz TiO₂’in içerisinde 60 µl tetra-izopropil orta-

titanat ve 50 µl asetik asitin eklenmesiyle TiO₂ pasta elde edildi. Bu pasta aktif alana konularak bir cam çubuk yardımıyla sıyırma yöntemiyle FTO kaplı cam üzerine kaplandı. Kaplama işlemini takiben hazırlanan TiO₂ filmlere, 450 °C'de 1 saat tavlama işlemi uygulanarak istenilen porozite ve kristal yapıda TiO₂'ler elde edildi. Ardından, tavlanan filmler N-719 boyar madde içerisinde oda sıcaklığında 12 saat kadar bekletilerek boyanın TiO₂ üzerine iyice absorbe olması sağlandı.



Şekil 3.2. TiO₂ pasta yapımı

3.2.2.4. Elektrolit Sentezi

Boya duyarlı güneş hücrelerinin bir bileşeni olan elektrolit, pil verimliliğini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Bu nedenle güneş pilinde kullanılacak elektrolitin bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir.

- 1- Fotoanot ve karşıt elektrot arasında yüklerin taşınmasını sağlamalıdır. Yani boya uyarılıp elektron kaybettiğinde hemen onun temel seviyesine dönebilmesini sağlamalıdır.
- 2- Fotoanot ile karşıt elektrot arasında hızlı yük taşıyabilme yeteneğine sahip olmalı yani iletkenliğinin iyi olması gerekmektedir.
- 3- Uzun süreli kimyasal, termal, optiksel ve elektrokimyasal kararlılıklara sahip olması gerekmektedir.
- 4- Elektrolit yapı içerisinde foton soğurumu yapmamalıdır (Wu ve ark., 2014).

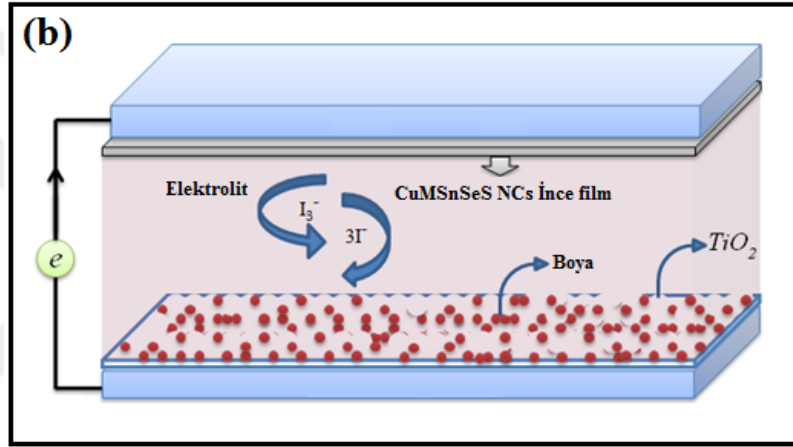
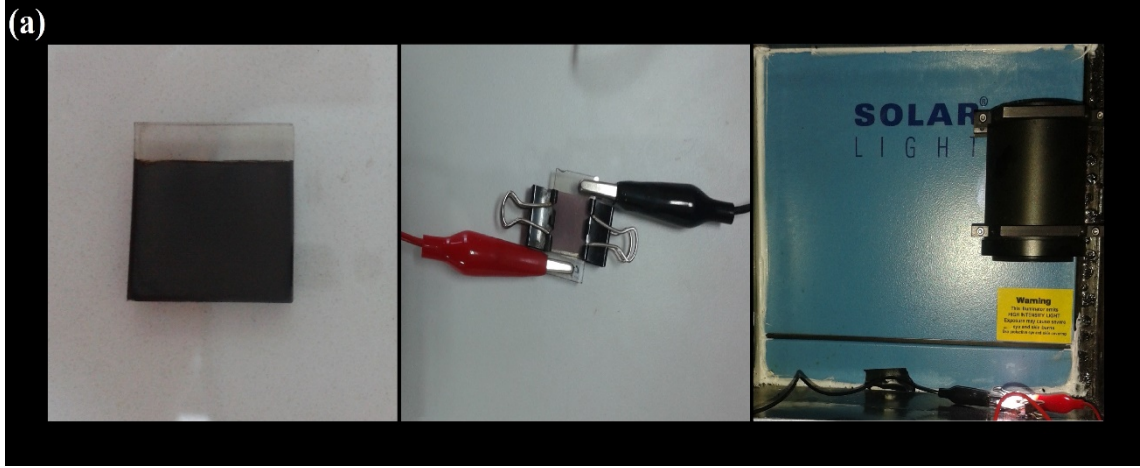
Bizde sıvı elektrolitimizi yukarıdaki kriterleri göz önünde bulundurarak iki ayrı çözelti ile elde ettik. Bunlardan ilki 8 ml'lik 0.5 M potasyum iyodür çözeltisidir. Bu çözelti 0.664 g potasyum iyodürün 8 ml etilen glikol içerisinde çözünmesiyle elde edildi. Diğer çözeltimiz ise 8 ml'lik 0.05 M iyodür çözeltisidir. Bu çözeltimizde 0.101 g iyodürün 8 ml etilen glikol içerisinde çözünmesiyle elde edildi. Her iki çözeltide yaklaşık bir saat kadar manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Bir saatin ardından iki çözelti birbirine karıştırılmasıyla elektrolit elde edildi.

3.2.2.5. Pil Yapımı

Güneş pilleri, sıyırma tekniği ile kaplanmış TiO_2 fotoanot ile döndürerek kaplama ile kaplanmış CMTSeS karşıt elektrotların sandviç şeklinde üst üste konulması ve bu iki elektrot arasına sıvı elektrolit enjekte edilmesiyle elde edildi. Bu işlemin detaylı adımları ise aşağıda verilmiştir.

- 1- Karşıt elektrotlar ile fotoanodun birbiriyle temasını engellemek için bu iki elektrot arasına termoplastik bir malzeme konuldu ve ardından bu hazırlanan sandviç yapı ısıtılarak hem karşıt elektrot ile fotoanodun teması engellendi hemde bunların birbiri ile yapışması sağlandı.
- 2- Ardından, daha önce karşıt elektrotta açılan delik vasıtasıyla, fotoanot ile karşıt elektrot arasına sentezlediğimiz sıvı elektrolit enjekte edildi.
- 3- Son olarakda elektrolitin enjekte edildiği delik yine aynı termoplastik madde ile ısı işlem vasıtası ile kapatılarak bu şekilde pil yapımı tamamlandı.

Şekil 3.3'de yapım aşamaları anlatılan bu güneş pillerine ait bir örnek ve şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.3. (a) CMTSeS boya duyarlı güneş pili örneği ve (b) şematik gösterimi

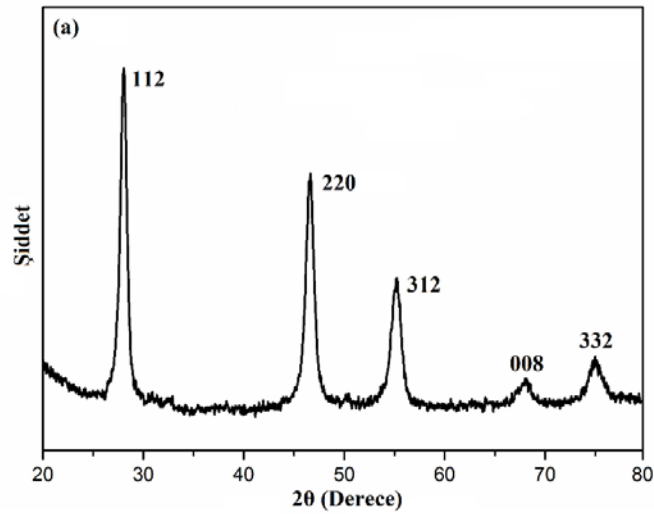
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

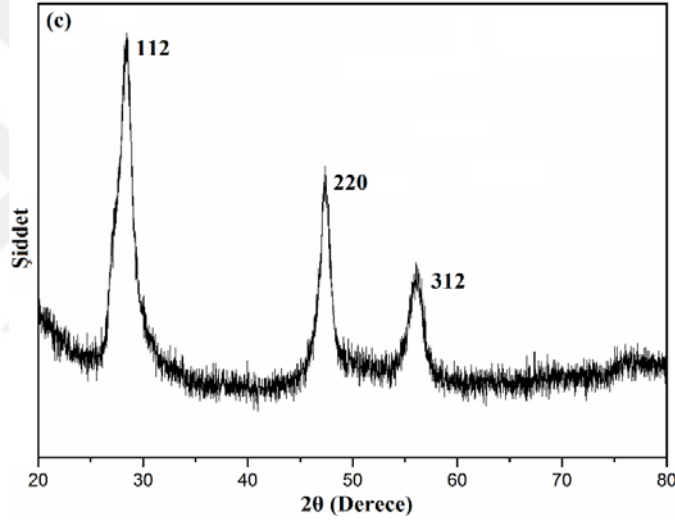
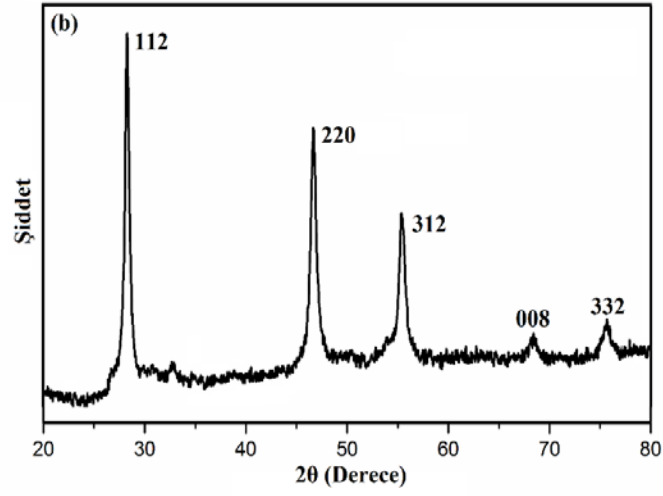
4.1. CMTSeS Nanokristal Sentez Sonuçları

4.1.1. X-Işınları Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları

Bu yöntemle sentezlediğimiz malzemenin kristal yapısı, bileşenleri ve boyutu hakkında bilgi elde edebiliriz.

Şekil 4.1’de CMTSeS nanokristallerin XRD analiz sonuçları görülmektedir. Zn (0.135 nm), Co (0.125 nm) ve Fe (0.126 nm) atomlarının atomik yarıçaplarının birbirine yakın bir değerde olmasından dolayı kristal örgü içerisinde Zn, Co ve Fe atomlarının herhangi birinin olması kristal yapıyı değiştirmemektedir. Bu sonuçlara göre CMTSeS nanokristalleri aynı kristal yapıya sahip olduklarından dolayı benzer sonuçlar verdikleri görülmektedir. Analiz sonuçlarından elde edilen $2\theta = 28.5^\circ, 47.3^\circ, 56.2^\circ, 69.2^\circ$ ve 76.4° açılarındaki pikler sırasıyla (112), (220), (312), (008) ve (332) düzlemlere karşılık gelmektedir ve kesterit fazını ifade etmektedir (PDF no 26-0575). Bu fazda, sülfür ve selenyum iyonlarının dört katyona katılmasıyla, kalkojen iyonları (S ve Se) ve katyonlar (Zn^{2+} , Co^{2+} veya Fe^{2+}) kristalografik c-yönünde düzenlenmişlerdir (Araki ve ark., 2009). Ayrıca kırınım pikleri arasında diğer kristal yapılara ait pikler görülmemiştir ve bu durum üretilen CMTSeS yapıların yüksek saflıkta olduklarını göstermektedir.





Şekil 4.1. (a) CZTSeS, (b) CCTSeS ve (c) CFTSeS nanokristallere ait XRD analiz sonuçları

Bilindiği gibi, aşağıda verilen debye-scherrer formülü ile ortalama kristal boyutu XRD pikinden hesaplanabilmektedir.

$$D_c = \frac{0,9 \times \lambda}{L(\cos\theta)}$$

Burada; D_c ; kristal çapı, L ; kırınım pikinin yarı yüksekliğinin genişliği, λ ; X-ışını dalga boyu ve θ ; kırınım pikinin açısını ifade etmektedirler.

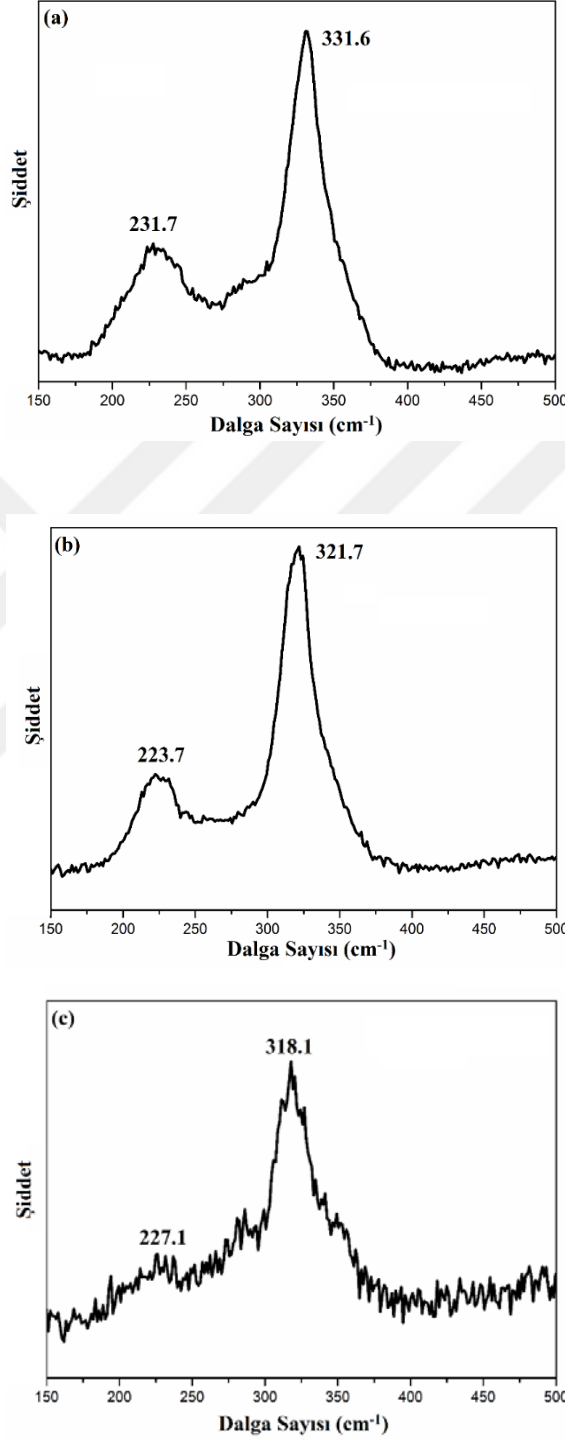
Bizim çalışmamızda da elde edilen en şiddetli pik olan [112] düzlemi pikinden Scherrer formülü yardımıyla yaklaşık, CZTSeS nanokristalleri için 16 nm, CCTSeS nanokristalleri için 18 nm ve CFTSeS nanokristalleri için 14 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca şekil 4.1. (b)'de görüldüğü üzere CCTSeS nanokristallerine ait (112) pik şiddeti CZTSeS ve CFTSeS nanokristallerine göre daha şiddetli ve dar olduğundan dolayı CCTSeS nanokristallerin iyi bir kristal yapıda olduğu görülmektedir.

4.1.2. Raman Spektroskopisi

Bu çalışmamızda daha iyi analiz yapabilmek için CMTSeS nanokristallere ait kristal yapılarını ve saflıklarını Raman spektroskopisi ile incelenmiştir. Şekil 4.2 (a)'da CZTSeS nanokristallerine ait Raman sonuçları görülmektedir. Bu sonuçlarda CZTSeS nanokristallerine ait karakteristik pikler açıkça görülmektedir. A1 modunda sırasıyla 331.6 cm^{-1} 'deki pik CZTS'ye ve 231.7 cm^{-1} 'deki pik ise CZTSe'ye karşılık gelmektedir (Xin ve ark., 2014; He ve ark., 2012). Kristal yapıda, S (1.84 \AA) ve Se (1.98 \AA) atomların birlikte bulunmalarından dolayı, standartlara göre 331.6 'daki pik daha düşük değerlere kayarken 231.7 'deki pik ise daha yüksek bir değere kaymıştır. Bu sonuçlardan kristal yapıda sülfür oranının selenyum oranından daha fazla olduğu anlaşılmaktadır (He ve ark., 2012). Raman sonuçlarında ZnS, CoS veya FeS gibi diğer kristal formlara ait pikler görülmediğinden oldukça saf kristal yapıda maddelerin elde edildiği anlaşılmaktadır.

Kafes yapısında, çinko atomunun yerine kobalt veya demir atomlarının gelmesi bu maddelerin yapısal olarak birbirilerine benzerliklerinden dolayı, yapıda hiçbir değişikliğe sebep olmadığı görülmektedir. Ancak pikler birbiriyle karşılaştırıldıklarında CFTSeS nanokristallerine ait pikler CZTSeS nanokristallerin piklerine göre daha düşük frekanslara, bunun yanında CCTSeS nanokristallerin pikleri ise CFTSeS nanokristallerin piklerine göre daha yüksek frekanslara kayma olduğu görülmektedir. Raman piklerindeki bu ufak kaymalar maddelerin yapılarında bulunan sülfür ve selenyum oranları ile ilgilidir. Yani, bu piklerinin birbirleriyle benzer ancak kısmen kayma göstermiş olması, buradaki titreşimlerin sadece sülfür ve selenyum atomlarından kaynaklı olmalarındandır. Kısacası bu etki, kütesel etkiden bağımsız bir olaydır ve Co-SSe /Zn-SSe/ Fe-SSe atomları arasındaki titreşimlerden ileri gelmektedir ki bu kısmi

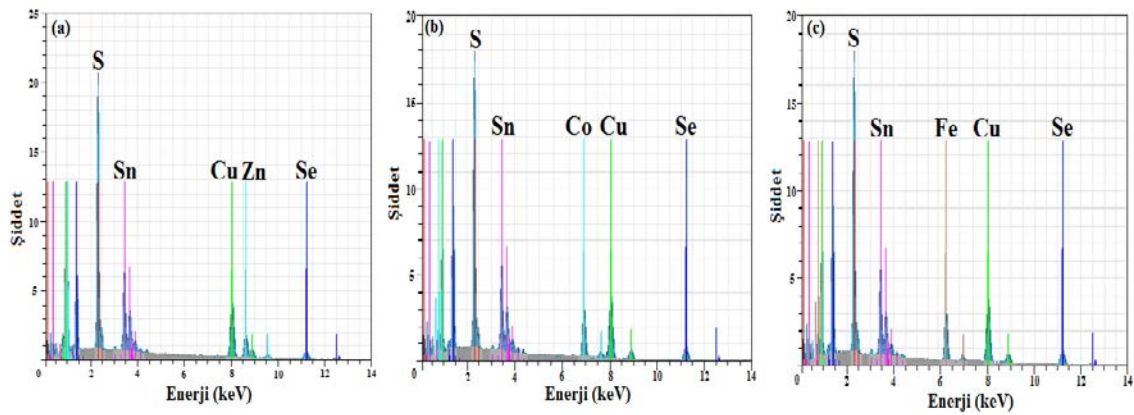
kaymalar sadece Se-S oranlarının her madde için farklı olduğundan ileri gelmektedir (Fontané ve ark., 2012; Huang ve ark., 2013).



Şekil 4.2. (a) CZTSeS (b) CCTSeS ve (c) CFTSeS nanokristallere ait Raman sonuçları

4.1.3. Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS) Analiz Sonuçları

Bu karakterizasyon yöntemi, sentezlenen CMTSeS nanokristallerinin homojenliğini ve bileşimini daha iyi analiz edilebilmesi için kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlardan, CZTSeS, CCTSeS ve CFTSeS nanokristallerine ait bileşim oranları sırasıyla $\text{Cu}_2\text{Zn}_1\text{Sn}_1(\text{S}_{0.74}\text{Se}_{0.26})_4$, $\text{Cu}_2\text{Co}_1\text{Sn}_1(\text{S}_{0.66}\text{Se}_{0.34})_4$ ve $\text{Cu}_2\text{Fe}_1\text{Sn}_1(\text{S}_{0.82}\text{Se}_{0.18})_4$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlardan; selenyumun atomik yarıçapının sülfüre göre daha büyük olmasından dolayı selenyumun kristal yapıya çok fazla difüze olamadığı ve elde edilen bütün kristallerin sülfürce zengin olduğu görülmüştür. Ayrıca; elde edilen nanokristallerin kimyasal bileşimlerinin ideal oranlara yakın olduğu görülmüştür ki buda uyguladığımız bu sentez yöntemi ile ideal oranlarda nanokristallerin elde edilebileceğini göstermektedir. Şekil 4.3’de, sentezlenen nanokristallere ait EDS sonuçları verilmiştir.

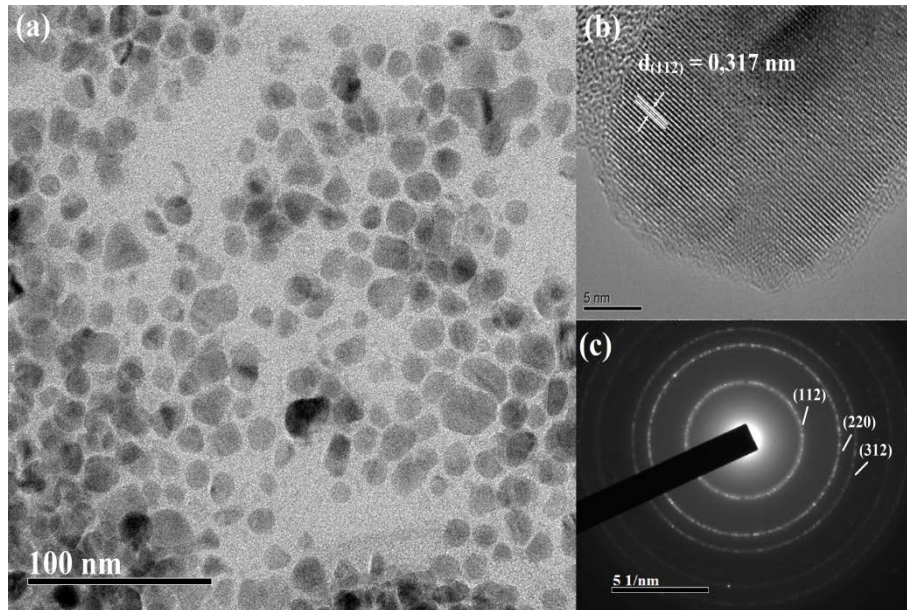


Şekil 4.3. (a) CZTSeS, (b) CCTSeS ve (c) CFTSeS nanokristallerinin EDS sonuçları

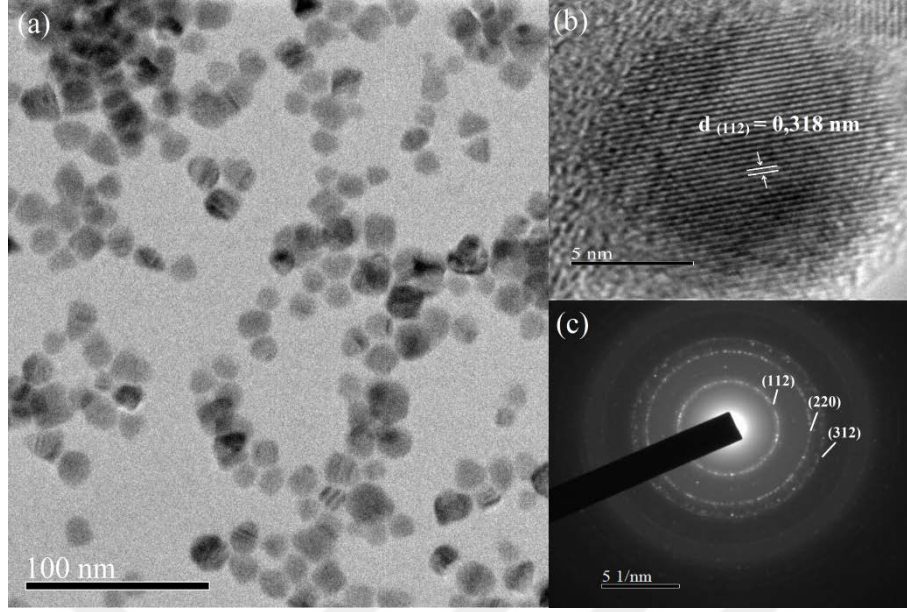
4.1.4. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM), Yüksek Çözünürlü TEM (HR-TEM) ve Seçilmiş Alan Elektron Kırınımı (SAED) Analiz sonuçları

Bu metot ile malzememizin kristal şeklini, büyüklüğünü, atom dizilişleri ve kalitesini inceleyebiliriz. Ayrıca yine bu görüntüleme tekniği ile varsa malzemeye ait kusurlarda net bir şekilde incelenebilmektedir. Aşağıdaki şekillerde CZTSeS, CCTSeS ve CFTSeS nanokristallere ait TEM, HR-TEM ve SAED görüntüleri gösterilmiştir. Bu görüntülerden anlaşıldığı üzere sentezlenen nanokristaller genellikle ortalama boyutu 18 nm olan kürecik veya üçgenimsi yapıda olduğu görülmüştür (Şekil 4.4 (a); 4.5 (a); 4.6

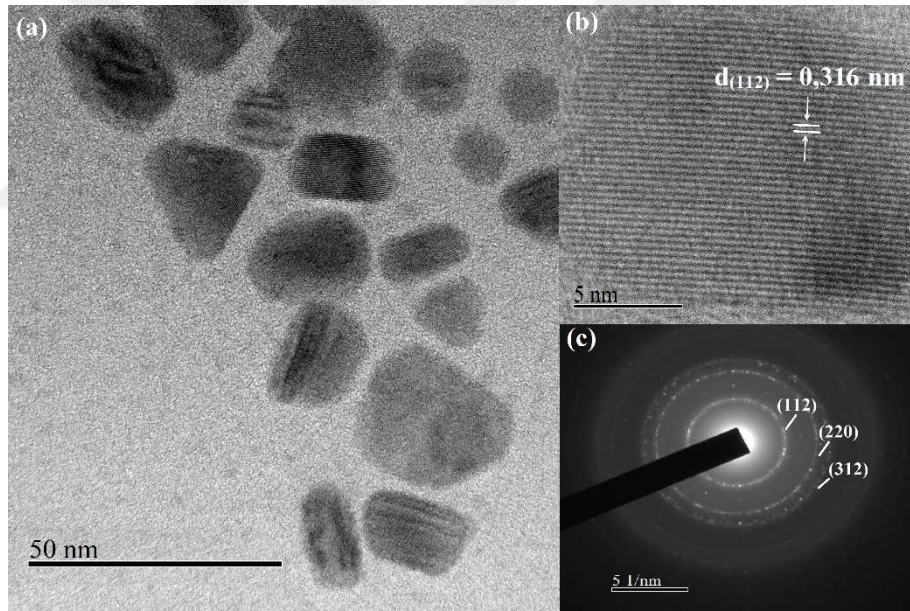
(a). CZTSeS, CCTSeS ve CFTSeS nanokristallerine ait standart sapma sırasıyla ~ 5 , ~ 1 ve ~ 6 olarak hesaplanmıştır. CZTSeS, CCTSeS ve CFTSeS nanokristallerine ait düzlemler arası mesafe HR-TEM görüntülerinden sırasıyla 0.317 nm, 0.318 nm ve 0.316 nm olarak hesaplanmıştır. Literatürde CZTS ve CZTSe nanokristaline ait düzlemler arası mesafeler sırasıyla yaklaşık 0.31 nm ve 0.33 nm olarak ölçülmüştür (Xin ve ark., 2011; Lee ve ark., 2013). Bizim bu çalışmada sentezlediğimiz nanokristallere ait olan düzlemler arası mesafenin literatürde verilen sonuçlardan farklı çıkmasının sebebi, yapıda S ve Se atomlarının birlikte kullanılmış olması ve dolayısı ile elde edilen nanokristallerde de bu atomların birlikte bulunmasıdır. Ayrıca CMTSeS nanokristallerinin düzlemler arası mesafesi sülfürlü yapıların düzlemler arası mesafesine daha yakın olduğu görülmüştür. Bunun sebebi ise; EDS kısmında bahsedilen sebeplerle yapıdaki S atomlarının Se atomlarına göre daha fazla olmasıdır. SAED analiz sonuçlarına göre, CMTSeS nanokristallerinin polikristal yapıda oldukları görülmüştür. SAED halkalarının (112), (220) ve (312) düzlemine karşılık geldiği ve tetragonal CMTSeS nanokristal yapılarıyla eşleştiği görülmüştür. Ayrıca halkaların kesikli ve keskin noktalardan oluşması üretilen CMTSeS nanokristallerin iyi kristallendiklerinin bir göstergesidir. SAED görüntülerinden CCTSeS nanokristallerin CZTSeS ve CFTSeS nanokristallerine göre daha iyi kristal yapıda oldukları görülmüştür ve elde edilen bu sonuçların XRD sonuçları ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 4.4. CZTSeS nanokristallere ait (a) TEM, (b) HR-TEM ve (c) SAED görüntüleri



Şekil 4.5. CCTSeS nanokristallere ait (a) TEM, (b) HR-TEM ve (c) SAED görüntüleri

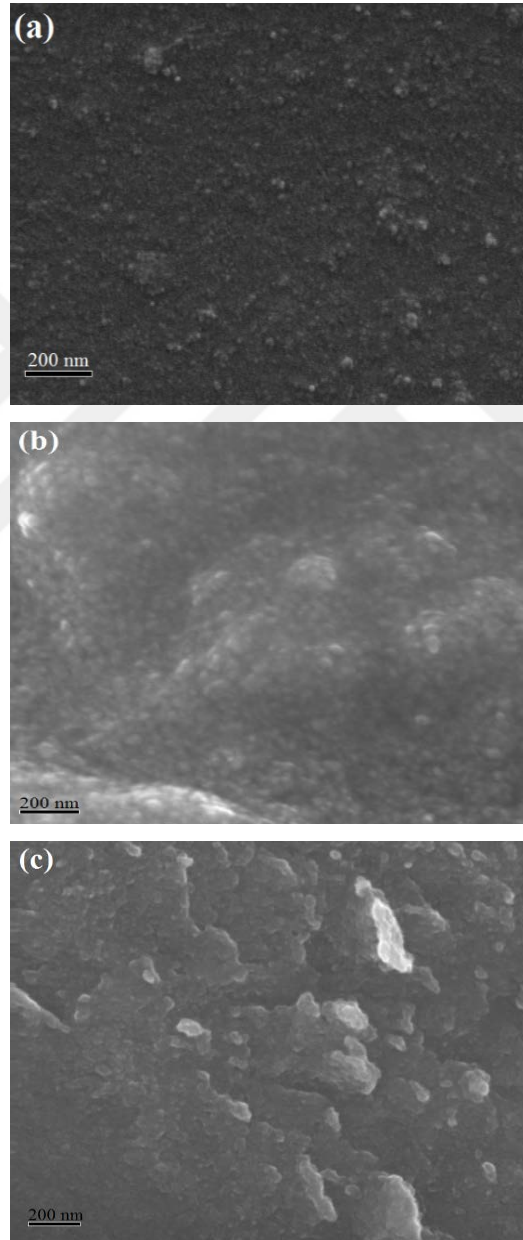


Şekil 4.6. CFTSeS nanokristallere ait (a) TEM, (b) HR-TEM ve (c) SAED görüntüleri

4.1.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz sonuçları

SEM tekniği ile elde edilen CMTSeS karşıt elektrotlarının film halindeki görüntüleri incelenmiştir. Şekil 4.7'de CMTSeS nanokristallerin döndürme kaplama metoduyla kaplanmış filmlerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.7 (b)'da görüldüğü üzere CCTSeS parçacıklarının boyut dağılımının CZTSeS ve CFTSeS parçacıklarına göre

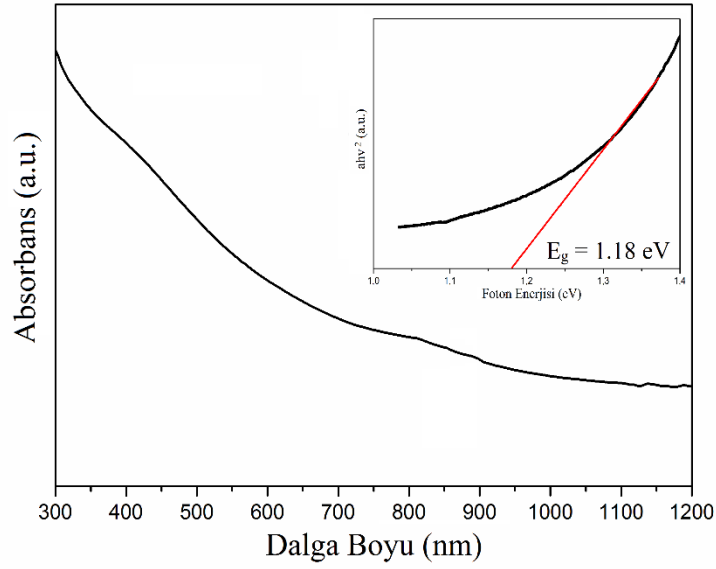
daha homojen olduğu gözlenmiştir. Tanecik boyutlarına bakıldığında ise CCTSeS filminin tanecik boyutunun CZTSeS ve CFTSeS filmlerinin tanecik boyutlarından daha büyük olduğu görülmektedir. Ayrıca CZTSeS ve CCTSeS filmlerinde çatlak ve boşluklar bulunmazken, CFTSeS filminde kırılmalar ve bozulmalar görülmüştür. Taneciklerin homojen olarak dağılması ve filmlerin yüzey morfolojilerinin iyi olması güneş pili verimliliğini artı yönde etkileyen parametrelerdir.



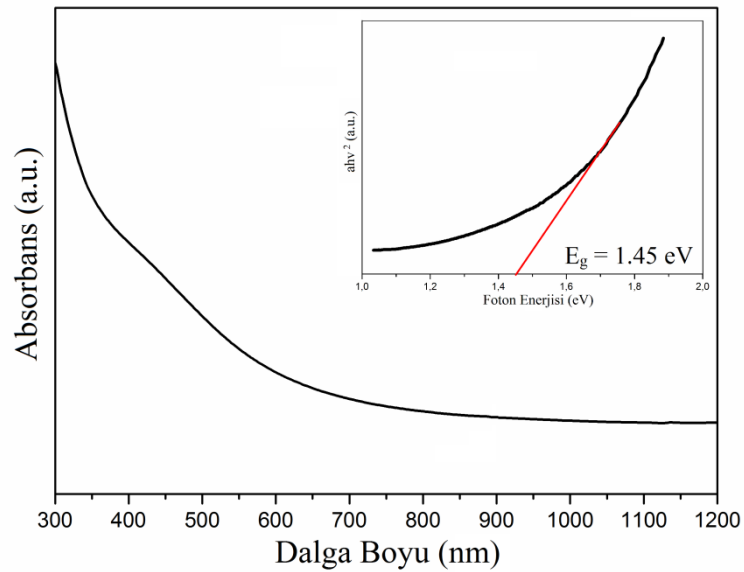
Şekil 4.7. (a) CCTSeS, (b) CZTSeS ve (c) CFTSeS ince filmlere ait SEM görüntüleri

4.1.6. UV-Vis Absorpsiyon Spektrofotometresi Analiz Sonuçları

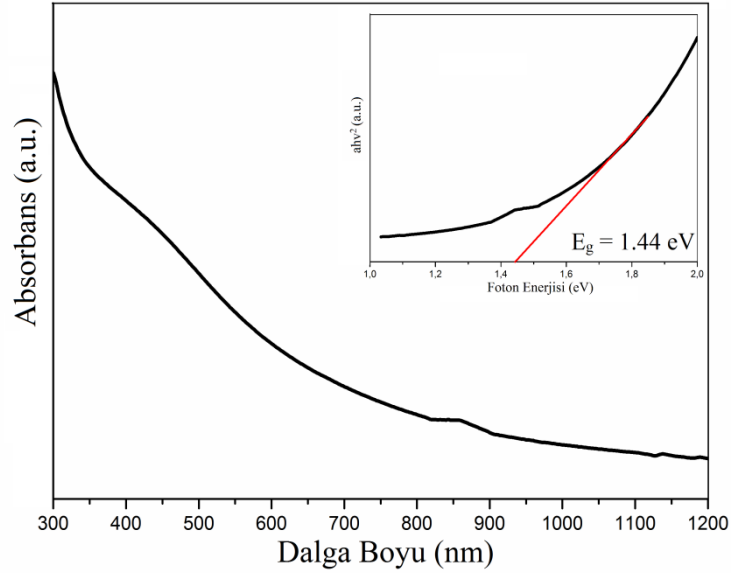
Sentezlenen malzemenin optik özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak için kullanılacak bir karakterizasyon tekniğidir. Parçacığın büyümesi ile bant aralıklarının nasıl değiştiği ve parçacıkların bant aralığının ne olacağı bu yöntemle tespit edilebilir.



Şekil 4.8. CCTSeS nanokristaline ait UV-Vis ve bant aralığı grafiği



Şekil 4.9. CZTSeS nanokristaline ait UV-Vis ve bant aralığı grafiği



Şekil 4.10. CFTSeS nanokristaline ait UV-Vis ve bant aralığı grafiği

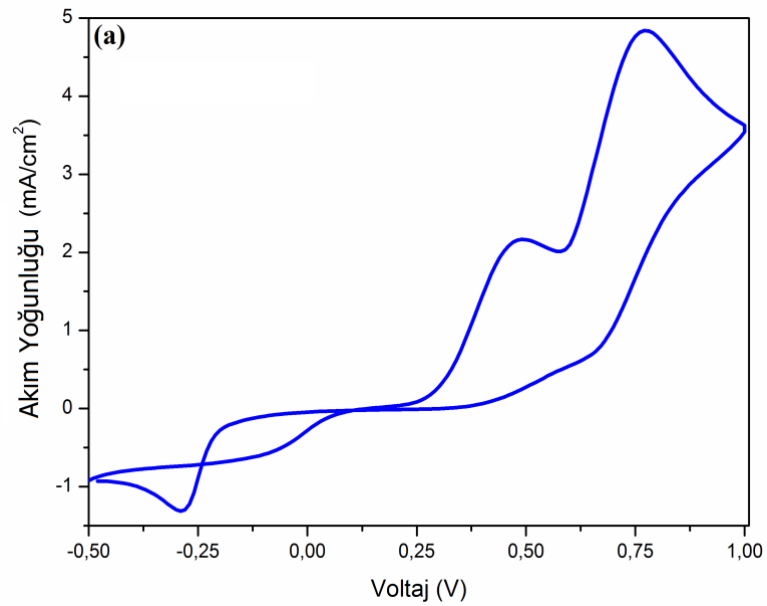
Yukarıdaki şekillerde sentezlediğimiz CMTSeS nanokristallere ait Uv-Vis (Absorbans) ve bant aralığı grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerden görüldüğü üzere nanokristaller mor ötesi (UV) ve kızıl ötesi (IR) bölge olmak üzere geniş bir alanda soğurma yaptığı görülmüştür. Absorbans datalarını kullanarak ahv^2 ve foton enerjisi eV seviyesinden hesaplanarak bant aralığı diyagramı çizilmiştir. Bu grafiklerden nanokristallerin bant aralıkları sırasıyla CZTSeS için 1.45 eV, CFTSeS için 1.44 eV ve CCTSeS için 1.18 eV olarak hesaplanmıştır. Bu nanokristallerin literatürde verilen bant aralıkları 1.1 ev ile 1.5 eV arasındadır (Gönçe ve ark., 2013; Kevin ve ark., 2015). Bizim elde ettiğimiz sonuçların güneş pili uygulamaları için ideal olan değerlere yakın olduğu ve literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

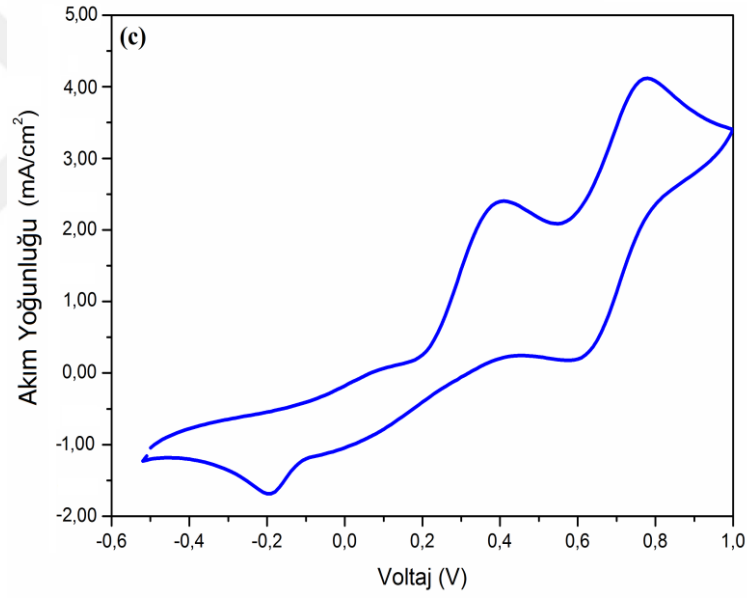
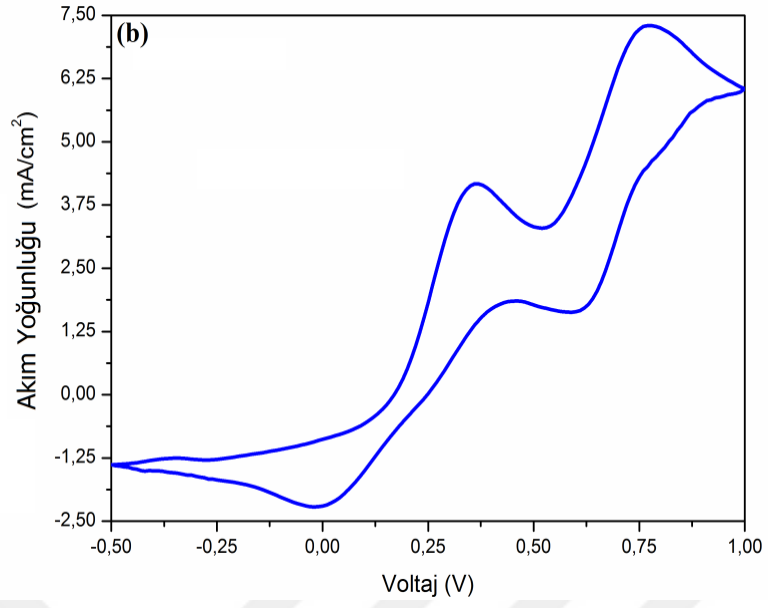
4.2. CMTSeS (Zn, Co ve Fe) Karşıt Elektrotlarının Analiz Sonuçları

4.2.1. Döngüsel Voltametri (CV)

Döngüsel voltametri bir elektrokimyasal karakterizasyon çeşididir. Bu teknikle hem çözelti hem de film halindeki maddelerin karakterizasyonları yapılabilir. Ayrıca; bu teknik ile elektrokimyasal maddelerin enerji seviyeleri belirlenebilir ve standart bir maddenin aynı şartlardaki redoks potansiyelleri ile karşılaştırma yapılabilir.

Aşağıdaki şekil 4.11’de CMTSeS nanokristallerine ait CV sonuçları görülmektedir. CV ölçümü üç elektrotlu sistemde iyot/iyodür elektrolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlar; CMTSeS nanokristallerinin I_2 redoks reaksiyonu için yeterli iletkenliğe sahip olduğunu göstermiştir. CMTSeS nanokristallerine ait anodik ve katodik pik akım yoğunluklarında bazı farklılıkların olduğu görülmüştür. CMTSeS nanokristalleri Pt ile karşılaştırıldığında düşük oksidasyon başlangıcı ve ilk oksidasyon pikinin en yüksek akım yoğunluğu platinde gözlenmiştir. CMTSeS elektrotlarına ait başlangıç noktaları hemen hemen aynı olsa da CCTSeS elektrotuna ait ikinci oksidasyon pik akım yoğunluğunun diğerlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle CCTSeS elektrodunun iletkenliği CZTSeS ve CFTSeS elektrotlarına göre daha iyidir diyebiliriz. Güneş hücrelerin performansları karşılaştırıldığında CCTSeS güneş hücresinin performansının daha iyi olduğu görülmektedir ve bu durum CV sonuçları ile uyumludur. Ölçümler birkaç kez tekrarlandığında akım yoğunluklarında önemli bir değişim olmadığı görülmüştür. Bu durum bize CMTSeS elektrotlarının kararlı olduklarını göstermektedir.

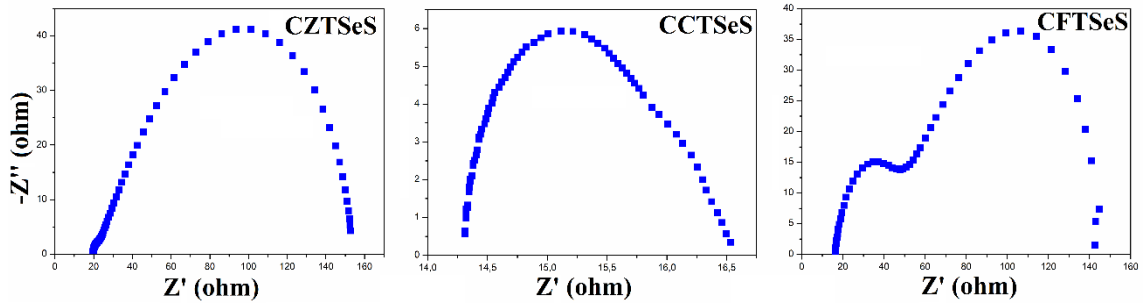




Şekil 4.11. (a) CZTSeS, (b) CCTSeS ve (c) CFTSeS nanokristallerine ait CV sonuçları

4.2.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analiz sonuçları

Burada karşıt elektrot ile elektrolit arasındaki yük transferini anlamak amacıyla ve farklı elektrotların yük transferini ve iyon taşıma özelliklerini karşılaştırmak için EIS ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 4.12. CMTSeS karşıt elektrotlarına ait EIS sonuçları

Şekil 4.12’de CMTSeS karşıt elektrotlarına ait EIS sonuçları görülmektedir. Bu sonuçlara göre CCTSeS karşıt elektrotunun yük transfer direncinin (R_{CT}) 2.23 ohm olduğu ve bu değer CZTSeS (128.4 ohm) ve CFTSeS (39.8 ohm) karşıt elektrotlarının dirençlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar ise CCTSeS karşıt elektrotunun elektrokatalitik aktivitesinin yüksek, ara yüzeyde tekrar birleşmenin ise düşük olduğunu göstermektedir (Sun ve ark., 2011; Shi ve ark., 2015). Ayrıca karşıt elektrotun performansında önemli bir parametrede seri direnç (R_s) bu dirence ait bilgilere ise yine EIS ölçümlerinden ulaşılabilir. CCTSeS karşıt elektrotun seri direncinin diğer karşıt elektrotlara göre düşük olduğu görülmektedir. Direncin düşük olması CCTSeS karşıt elektrotun iletkenliğinin diğerlerine göre daha iyi olduğu anlamına gelmektedir. Bu parametrelerin yanında karşıt elektrotun elektrokatalitik aktivitesi hakkında bilgi edinmemizi sağlayacak bir diğer parametre ise çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) değeridir. CCTSeS karşıt elektrotun kapasitansı (87 mF) diğer karşıt elektrotlara göre daha yüksektir ve bu da yüzey alanının daha büyük olduğunu göstermektedir. Bu tüm sonuçlar CCTSeS karşıt elektrotun performansının CZTSeS ve CFTSeS karşıt elektrotlarına göre daha iyi olduğunu göstermektedir.

4.2.3. Boya Duyarlı Hücresi Denemeleri Sonuçları

Bir güneş pilinin verimini hesaplamak için bazı bilgilere ihtiyaç duyulur. Bu bilgiler akım voltaj eğrisi (I-V grafiği), kısa devre akımı (I_{sc}), açık devre gerilimi (V_{oc}), maksimum güç (P_m) ve doluluk faktörü gibi verilerdir ve bu verilerden aşağıdaki satırlarda kısaca bahsedilmiştir.

Kısa devre akımı (I_{sc}): Güneş pili devresine herhangi bir gerilim uygulanmadığında elde edilen maksimum akımdır.

Açık devre gerilimi (V_{oc}): Kurulan güneş pili devresinden herhangi bir akım geçmeden elde edilen maksimum gerilimdir.

Maksimum güç (P_m): Maksimum akım ve maksimum voltaj değerlerinin çarpımıdır ($P_m = I_m \times V_m$).

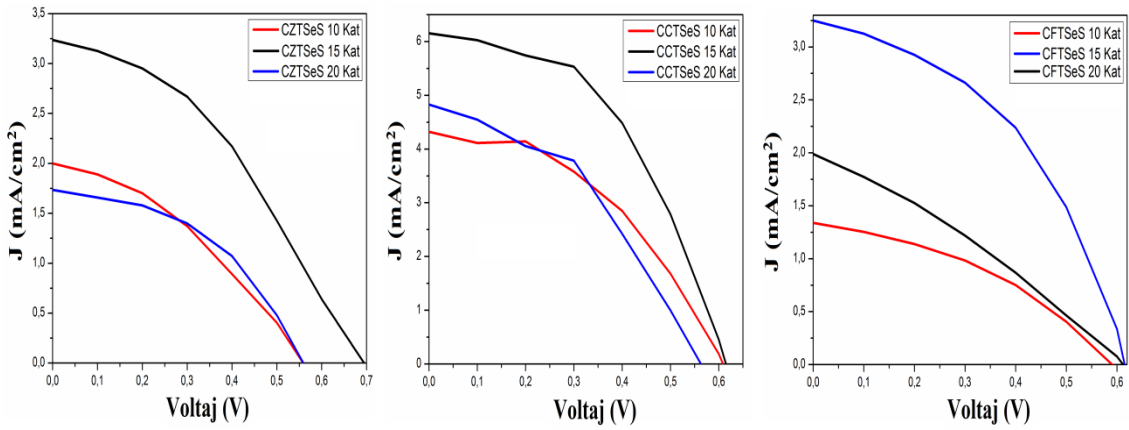
Doluluk faktörü (FF): Doluluk faktörü maksimum güç değerinin açık devre gerilimi ve kısa devre akımının çarpım değerine oranıdır.

$$FF = \frac{I_m \times V_m}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

4.2.3.1 Film Kalınlığı Optimizasyon Çalışmaları

Yukarıda güneş pili verim hesabı için gerekli ve önemli parametreler anlatılmıştır. Bu parametreler karşıt elektrotun durumuna göre farklılık gösterebilir. Örneğin karşıt elektrot olarak kullanılan filmin kalınlığı bu parametreleri etkilemektedir. Bu çalışmada da en yüksek verimi elde etmek için çeşitli kalınlıkta filmler üretilerek bu filmlerin verimlilikleri incelenmiştir. Şekil 4.13’de CMTSeS karşıt elektrotlarıyla oluşturulmuş güneş pillerinin J-V grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerden de görüldüğü üzere 10, 15 ve 20 kat olarak kaplanmış karşıt elektrotların verimlilikleri incelenmiştir ve her bir elektrotun farklı katmanlardaki J_{sc} , V_{oc} , FF ve η değerleri hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda akım yoğunlukları 10. katmanda CZTSeS için 0.35, CCTSeS için 4.31 ve CFTSeS için 1.34 olarak hesaplanmıştır. 15. katmandaki akım yoğunlukları ise CZTSeS için 3.25, CCTSeS için 6.14, CFTSeS için 3.25 iken 20. katmanlardaki akım yoğunlukları CZTSeS için 1.74, CCTSeS 4.81 ve CFTSeS için 2.00 olarak hesaplanmıştır. Bu karşıt elektrotlara ait diğer parametreler çizelge 1’de verilmiştir. Bu elde edilen sonuçlara göre bütün elektrotlar için en iyi verimliliklerin 15. katmanlarda elde edildiği görülmüştür. Bu sonuçlar incelendiğinde karşıt elektrotun ince olduğu durumlarda kısa devre oluşumu görülmektedir. Kalınlığın artması durumunda direncin

arttığı ve elektron hareketliliğinin kısıtlandığı dolayısıyla da kısa devre akım yoğunluklarının azaldığı görülmüştür. Bu durumlar ise pil veriminin düşmesine neden olmaktadır. Dolayısı ile yukarıda anlatıldığı üzere yapılan kalınlık optimizasyonundan sonra, 15. Katmandaki karşıt elektrotların kalınlığının güneş pili uygulamaları için en uygun kalınlık olduğuna karar verilmiş ve bütün pil denemeleri bunun üzerinden devam ettirilmiştir.



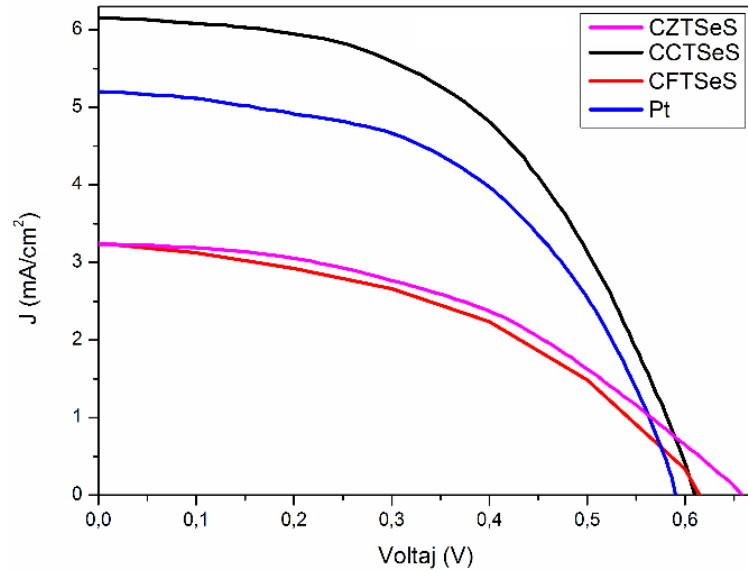
Şekil 4.13. CMTSeS güneş pilleri J-V grafiği

Çizelge 1. CMTSeS güneş pili verileri

Katman		Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	η
10 Kat	CZTSeS	2.00	0.56	0.35	1.31
	CCTSeS	4.31	0.61	0.43	3.77
	CFTSeS	1.34	0.59	0.39	1.03
15 Kat	CZTSeS	3.25	0.65	0.45	3.18
	CCTSeS	6.14	0.61	0.57	6.47
	CFTSeS	3.25	0.61	0.45	2.97
20 Kat	CZTSeS	1.74	0.56	0.44	1.42
	CCTSeS	4.81	0.56	0.40	3.59
	CFTSeS	2.00	0.61	0.31	1.26

4.2.3.2. CMTSeS Güneş Pili Sonuçları ve Pt Güneş Piliyle Karşılaştırılması

Şekil 4.14’de CMTSeS ve Pt karşıt elektrotlara ait akım J (akım yoğunluğu)-V (voltaj) grafiği; çizelge 2’de ise tüm karşıt elektrotlara ait kısa devre akımı (J_{sc}), açık devre voltajı (V_{oc}), dolum faktörü (FF) ve verimleri (η) verilmiştir. Bu sonuçlardan da anlaşıldığı üzere kısa devre akımı 6.14, açık devre voltajı 0.61, dolum faktörü 0.57 ve %6.47 verimle CCTSeS karşıt elektrotu CZTSeS, CFTSeS ve Pt karşıt elektrotlarına göre en iyi performansı göstermiştir. Burada CCTSeS karşıt elektrotlarının J_{sc} ve veriminin artması kristalleşmenin daha iyi, yük direncinin daha küçük ve fotokatalitik özelliğinin daha iyi olması ile açıklanabilir (Shi ve ark., 2015; Mali ve ark., 2014; Wu ve ark., 2012). CCTSeS karşıt elektrotları diğer karşıt elektrotlar ile karşılaştırıldığında yük transfer direnci (R_{CT}) ve seri direnci (R_S) daha düşük iken, çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) değerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. CCTSeS karşıt elektrotunun R_{CT} ve R_S değerlerin düşük olması elektron transferinin diğer elektrotlara göre daha iyi olduğunu göstermektedir. C_{dl} değerinin büyük olması ise CCTSeS karşıt elektrotunun yüzey alanının daha büyük olduğunu göstermektedir. Yapılan XRD, TEM, CV ve EIS karakterizasyon sonuçları elde edilen bu sonuçları desteklemektedir.



Şekil 4.14. CMTSeS ve Pt karşıt elektrotlarına ait J-V grafiği

Çizelge2. CMTSeS ve Pt güneş pili verileri

	Jsc (mA/cm²)	Voc (V)	FF	η
CZTSeS 15 Kat	3.25	0.65	0.45	3.18
CCTSeS 15 Kat	6.14	0.61	0.57	6.47
CFTSeS 15 Kat	3.25	0.61	0.45	2.97
Pt 15 Kat	5.19	0.59	0.53	5.41

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar maddeler halinde aşağıda özetlenmiştir.

1. 10 ila 20 nm aralığında boyut dağılımına sahip CMTSeS nanokristalleri sıcak besleme yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Ayrıca bu tez çalışmasında beşli yapıda olan CCTSeS nanokristallerinin sentez ve karakterizasyonları ilk defa rapor edilmiştir.
2. CMTSeS nanokristalleri döndürerek kaplama yöntemiyle 10, 15 ve 25 katman olarak farklı kalınlıklarda kaplanarak düzgün ve homojen ince filmler elde edilmiştir. Bu ince filmler boya duyarlı güneş pilli uygulamalarında karşıt elektrot olarak kullanılmış ve verimlilikleri incelenerek optimize edilmiştir. Yapılan bu çalışmalarda ilk defa rapor edilmiştir.
4. Optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen güneş pillerinde en yüksek verimliliğe CZTSeS güneş pili için %3.18, CCTSeS için %6.47 ve CFTSeS için %2.97 verimle 15. katlarda elde edilmiştir.
5. Bu güneş pillerinin verimlilikleri kendi içlerinde ve Pt güneş pili ile karşılaştırılmıştır. CCTSeS güneş pilinin (%6.47) Pt güneş piline (%5.41) göre daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.
6. Elde edilen bu sonuçlara göre CCTSeS nanokristallerinin fotovoltaik uygulamalar için Pt'nin yerine alternatif bir malzeme olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. Ayrıca; bu çalışma ile ucuz, çözelti esaslı ve toksik olmayan CMTSeS nanokristaller ile kolaylıkla güneş hücrelerinin üretilebileceği de gösterilmiştir.
7. Literatürdeki çalışmalarda çoğunlukla CZTSeS karşıt elektrotları kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında ise hem CZTSeS hemde Pt karşıt elektrotlarına alternatif olarak CCTSeS karşıt elektrotlarının daha elverişli olduğu gösterilmiştir. CCTSeS güneş pillerinin veriminde Pt güneş pillerine göre yaklaşık %19.6, CZTSeS güneş pillerine göre yaklaşık %103.6'lık bir artış elde edilmiştir.

8. Bu tez çalışmasından elde edilen en önemli sonuçlardan birisi de, literatürde sıklıkla üretilen ve yaygın olarak kullanılan CZTSeS nanokristallerinde Zn atomunun yerine başka atomların kullanılarak daha iyi özelliklere sahip yeni nanokristallerin üretilebileceği gösterilmiştir. Ayrıca bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre bu malzemelerin; ince film güneş pili, membran ve yakıt hücresi gibi diğer uygulamalar için de alternatif bir malzeme olacağı tahmin edilmektedir.
9. Ayrıca elde edilen bu sonuçlara göre, yapıdaki M^{+2} katyonunun yerine Mn ve Ni gibi elementler bağlanarak yeni alternatif malzemelerin üretilebileceği ve bu malzemelerin farklı uygulamalarda kullanılabileceği öngörülmektedir.
10. Yapılan bu çalışma etki faktörü 5.578 olan Scientific Reports Dergisinde; SREP-16-03742 referans numarası ile inceleme halindedir. Ayrıca; elde edilen CMTSeS nanokristaller farklı gruplarla yapılan araştırmalarda da kullanılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Ahmed, S., Reuter, K. B., Gunawan, O., Guo, L., Romankiw, L. T. ve Deligianni, H., 2012. A High Efficiency Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cell. *Advanced Energy Materials*, 2(2), 253-259.
- Akman, E., Akın, S., Karanfil, G. ve Sönmezoğlu, S., 2013. Organik Güneş Pilleri. *Trakya Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(1), 1-30.
- Al, E. B., 2010. Fotovoltaik Pillerin Yapısı ve Akım İletim Mekanizması. *Yüksek Lisans Semineri, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- Anonim, Structure of PN junction diode. <http://conceptselectronics.com/diodes/structure-pn-junction-diode> (Erişim Tarihi: 08.02.2016).
- Anonim, Using Energy Harvesting for Sensor Networks in Unmanned Aircraft. <http://www.digikey.ca/en/articles/techzone/2014/apr/using-energy-harvesting-for-sensor-networks-in-unmanned-aircraft> (Erişim Tarihi: 25.03.2016).
- Araki, H., Kubo, Y., Mikaduki, A., Jimbo, K., Maw, W. S., Katagiri, H., Yamazaki, M., Oishi, K. ve Takeuchi, A., 2009. Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films by Sulfurizing Electroplated Precursors. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93, 996-999.
- Ay, B., 2011. Dikarboksilik Asit Grupları İçeren Geçiş Metal Komplekslerinin Hidrotermal Sentezi, UV Etkileşimlerinin ve Katalitik Aktivitelerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Boz, O. H., 2011. Günümüzün Alternatif Enerji Kaynağı: Fotovoltaik Güneş Pilleri. *Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir.
- Carlson, D. E. ve Wronski, C. R., 1985. Amorphous Silicon Solar Cells. *Amorphous Semiconductors*, Editörler: Marc H. Brodsk. *Springer Berlin Heidelberg*, s. 287-329.
- Chen, S., Yang, J. H., Gong, X. G., Walsh, A. ve Wei, S. H., 2010. Intrinsic Point Defects and Complexes in The Quaternary Kesterite Semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Physical Review B*, 81(24), 245204.
- Chen, h., Kou, D., Chang, Z. X., Zhou, W. H., Zhou, Z. J. ve Wu, S., 2014. Effect of Crystallization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{4-x}$ Counter Electrode on the Performance for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(23), 20664–20669.
- Cui, Y., Deng, R., Wang, G. ve Pan, D., 2012. A General Strategy for Synthesis of Quaternary Semiconductor Cu_2MSnS_4 ($\text{M} = \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$) Nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*, 22(43), 23136-23140.

- Çelebioğlu, A., Kayacı, F., Deniz, A. E. ve Uyar, T., 2010. Elektrosprin Yöntemi ile Fonksiyonel Nanofiberin Geliştirilmesi. 24. *Ulusal Kimya Kongresi*, Zonguldak.
- Dong, H., Zhu, H., Meng, Q., Gong, X. ve Hu, W., 2012. Organic Photoresponse Materials and Devices. *Chemical Society Reviews*, 41(5), 1609-1988.
- Du, Y. F., Fan, J. Q., Zhou, W. H., Zhou, Z. J., Jiao, J. ve Wu, S. X., 2012. One-Step Synthesis of Stoichiometric $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ as Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(3), 1796-1802.
- Durmuşoğlu, E. G., 2011. Kuantum Nokta. *Metalurji*, 160, 31-34.
- Eslamian, M., 2014. Spray-on Thin Film PV Solar Cells: Advances, Potentials and Challenges. *Coating*, 4, 60-84.
- Fang, Z., Wang, C. X., Wu, H. C. ve Zhao C. Z., 2011. Achievements and Challenges of CdS/CdTe Solar Cells. *International Journal of Photoenergy*, 2011, 8.
- Fontané, X., Izquierdo-Roca, V., Saucedo, E., Schorr, S., Yukhymchuk, V. O., Valakh, M. Y., Pérez-Rodríguez, A. ve Morante, J. R., 2012. Vibrational Properties of Stannite and Kesterite Type Compounds: Raman Scattering Analysis of $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 539, 190.
- Gilot, J., Wienk, M. M. ve Janssen, R. A. J., 2010. Optimizing Polymer Tandem Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 22, E67-E71.
- Gönce, M. K., Doğru, M., Aslan, E., Özel, F., Patır, H. İ., Kuş, M. ve Ersöz, M., 2015. Photocatalytic Hydrogen Evolution Based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_{4-x}\text{S}_x$ Nanofibers. *RSC Advances*, 5(114), 94025-94028.
- Grozdev, M., 2010. Alternatif Enerji Kaynakları: Güneş Enerjisi ve Güneş Pilleri. *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Guo, Q., Ford, G. M., Yang, W. C., Walker, B. C., Stach, E. A., Hillhouse, H. W. ve Agrawal, R., 2010. Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 132(49), 17384-17386.
- He, J., Sun, L., Chen, S., Chen, Y., Yang, P. ve Chu, J., 2012. Composition Dependence of Structure and Optical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ Solid Solutions: An Experimental Study. *Journal of Alloys and Compounds*, 511, 129-132.
- Huang, C., Chan, Y., Liu, F., Tang, D., Yang, J., Lai, Y., Li, J. ve Liu, Y., 2013. Synthesis and Characterization of Multicomponent $\text{Cu}_2(\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x})\text{SnS}_4$ Nanocrystals with Tunable Band Gap and Structure. *J. Mater. Chem. A*, 1, 5402-5407.

- Jorna, A., 2012. Copper Zinc Tin Sulphide (CZTS) Solar Cells. *Stanford University, California*.
- Kevin, P., Malik, M. A. ve O'Brien, P., 2015. The AACVD of $\text{Cu}_2\text{FeSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$: Potential Environmentally Benign Solar Cell Materials. *New J. Chem.*, 39, 7046-7053.
- Kong, J., Zhou, Z. J., Li, M., Zhou, W. H., Yuan, S. J., Yao, R. Y., Zhao, Y. ve Wu, S. X., 2013. Wurtzite Copper-Zinc-Tin Sulfide As A Superior Counter Electrode Material For Dye-Sensitized Solar Cells. *Nanoscale research letters*, 8(1), 1-5.
- Kouhiisfahani, E., Samieipour, A., Morawietz, T., Kraut, J., Hiesgen, R. ve Meissner, D., 2015. CZTS Monograin Membranes for Photoelectrochemical Fuel Production Modifications for Fuel Production. *2015 International Conference on. IEEE*.
- Köse, D., 2013. Manyetik Nanopartikül Destekli Katalizör Sentezi. *Yüksek Lisan Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana*.
- Kuş, M., Özel, F., Büyükçelebi, S., Aljabour, A., Erdoğan, A., Ersöz, M. ve Sarıçiftçi, N. S., 2014. Colloidal $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_{4-x}\text{S}_x$ Nanocrystals for Hybrid Solar Cells. *Optical Materials*, 39, 103–109.
- Küpeli, A. Ö., 2005. Güneş Pilleri ve Verimleri. *Yüksek Lisan Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir*.
- Lee, P. Y., Chang, S. P., Kuo, P. J., Hsu, E. H., Chang, S. J. ve Shei, S. C., 2013. Sensing Performance of EGFET pH Sensors with CZTSe Nanoparticles Fabricated on Glass Substrates. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 3866 - 3875
- Lee, S., Yeo, J. S., Ji, Y., Cho, C., Kim, D. Y., Na, S. I., Lee, B. H. ve Lee, T., 2012. Flexible Organic Solar Cells Composed of P3HT:PCBM Using Chemically Doped Graphene Electrodes. *Nanotechnology*, 23(34), 344013.
- Liu, W. C., Guo, B. L., Wu, X. S., Zhag, F. M., Mak, C. L. ve Wong, K. H., 2013. Facile Hydrothermal Synthesis of Hydrotropic $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystal Quantum Dots: Band-Gap Engineering and Phonon Confinement Effect. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(9), 3182-3186.
- Liu, W., Guo, B., Mak, C., Li, A., Wu, X. ve Zhang, F., 2013. Facile Synthesis of Ultrafine $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals by Hydrothermal Method for Use in Solar Cells. *Thin Solid Films*, 535, 39-43.
- Loi, M. A. ve Hummelen, J. C., 2013. Hybrid Solar Cells: Perovskites Under the Sun. *Nature Materials*, 12, 1087-1089.

- Mali, S. S., Patil, P. S., ve Hong, C. K., 2014. Low-Cost Electrospun Highly Crystalline Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanofiber Counter Electrodes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS applied materials & interfaces*, 6(3), 1688-1696.
- McCandless, B. E. ve Sites, J. R., 2003. Cadmium Telluride Solar Cells. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Second Edition*, Editörler: Antonio Luque ve Steven Hegedus. Wiley, s. 600-641.
- Menteşe, E., 2008. Bazı Yeni 1,2,4-Triazol-5-on Bileşiklerinin Mikrodalga Yöntemiyle Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. *Yüksek Tezi, Rize Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize*.
- Murat, G., 2011. Boya Duyarlı Güneş Pilleri İçin Tasarlanmış Yeni Benzimidazol Türü Boyaların Sentezi ve Optiksel İncelenmesi. *Yüksek Lisan Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa*.
- Özel, F., 2014. Kolloidal Manyetik Nanoparçacıkların Sentezi ve Elektronik Devre Uygulamaları. *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*.
- Özel, F., Kuş, M., Yar, A., Arkan, E., Yiğit, M. Z., Aljabour, A., Büyükçelebi, S., Tozlu, C. ve Ersöz, M., 2015. Electrospinning of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_{4-x}\text{S}_x$ Nanofibers By Using PANas Template. *Materials Letters*, 140, 23-26.
- Özel, F., 2016. Earth-Abundant Quaternary Semiconductor Cu_2MSnS_4 (M = Fe, Co, Ni and Mn) Nanofibers: Fabrication, Characterization and Band Gap Arrangement. *Journal of Alloys and Compounds*, 657, 157-162.
- Özel, F., Yar, A., Aslan, E., Arkan, E., Aljobour, A., Can, M., Patır, İ. H., Kuş, M. ve Ersöz, M., 2015. Earth-Abundant $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ Nanofibers for Highly Efficient H_2 Evolution at Soft Interfaces. *Chem. Nano. Mat.*, 1(7), 477-481.
- Park, J. Y., Noh, J. H., Mandal, T. N., Im, S. H., Jun, Y. ve Seok, S. I., 2013. Quaternary Semiconductor $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ Nanoparticles As An Alternative To Pt Catalysts. *RSC Advances*, 3(47), 24918-24921.
- Samieipour, A., Kouhiisfahani, E., Galajev, S. ve Meissner, D., 2015. CZTS Monograin Membranes for Photoelectrochemical Fuel Production Preparation and Characterization. *2015 International Conference on IEEE*.
- Sha, W. E. I., Ren, X., Chen, L. ve Choy, W. C. H. The Efficiency Limit of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Perovskite Solar Cells. *Applied Physics Letters*, 106(22), 221104.
- Shi, Z., Deng, K. ve Li, L., 2015. Pt-free and Efficient Counter Electrode with Nanostructured CoNi_2S_4 for Dye-Sensitized Solar Cells. *Sci. Rep.*, 5, 9317.
- Shin, S. W., Han, J. H., Park, C. Y., Kim, S. R., Park, Y. C., Agawane, G. L., Moholkar, A. V., Yun, J. H., Jeong C. H., Lee, J. Y. ve Kim, J. H., 2012. A Facile and Low

Cost Synthesis of Earth Abundant Element $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) Nanocrystals: Effect of Cu Concentrations. *Journal of Alloys and Compounds*, 541, 192-197.

- Shin, S. W., Han, J. H., Park, Y. C., Agawane, G. L., Jeong, C. H., Yun, J. H., Moholkar, A. V., Lee, J. Y. ve Kim, J. H., 2012. A Facile and Low-Cost Synthesis of Promising Absorber Materials on $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_4$ Nanocrystals Consisting of Earth Abundant Elements with Tunable Band Gap Characteristics. *Journal of Materials Chemistry*, 22(40), 21727-21732.
- Singh, A., Geaney, H., Laffir, F. ve Ryan, K. M., 2010. Colloidal Synthesis of Wurtzite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanorods and Their Perpendicular Assembly. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(6), 2910-2913.
- Sun, H., Qin, D., Huang, S., Guo, X., Li, D., Luo, Y. ve Meng, Q., 2011. Dye-Sensitized Solar Cells with NiS Counter Electrodes Electrodeposited by A Potential Reversal Technique. *Energy Environ. Sci.*, 4, 2630-2637.
- Tilki, S., 2012. Flüoresans Nanokristal Yapıların Sentezi, Kristal Yapılarının İncelenmesi ve Polimer Hibrid Işık Veren Diyodlarda Uygulamaları. *Yüksek Lisan Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Ünal, K., 2014. P ve N Tipi Yarı İletkenler. <http://kenanunal.com/blog/6/p-ve-n-tipi-yari-iletkenler> (Erişim Tarihi: 08.02.2016).
- Ünver, E., Karanfil, G., Akın, S. ve Sönmezoğlu, S., 2013. Boya Duyarlı Güneş Pilleri. *Trakya Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(1), 31-58.
- Wang, W., Winkler, M. T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K., Zhu, Y. ve Mitzi, D. B., 2013. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4(7), 1301465- 1301465.
- Wei, H., Guo, W., Sun, Y., Yang, Z. ve Zhang, Y., 2010. Hot-Injection Synthesis and Characterization of Quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanocrystals. *Materials Letters*, 64(13), 1424-1426.
- Wei, M., Du, Q., Wang, W. L., Liu, W., Jiang, G. ve Zhu, C., 2012. Synthesis of Spindle-Like Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanoparticles Using Thiorea as Sulfur Source. *Materials Letters*, 79, 177-179.
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L. and Luo, G., 2014. Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews*, 115(5), 2136-2173.
- Wu, M., Lin, X., Wang, Y., Wang, L., Guo, W., Qi, D., Peng, X., Hagfeldt, A., Gratzel, M. ve Ma, T., 2012. Economical Pt-free Catalysts for Counter Electrodes of Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 3419-3428.

- Xin, J., Lexi, S., Jun, Z. ve Jianmin, C., 2014. Preparation and Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Thin Films by Synchronous Sulfo-Selenization of Single-Source Evaporated Metallic Precursors. *Acta Metallurgica Sinica*, 27, 689-693.
- Xin, X., He, M., Han, W., Jung, J. ve Lin, Z., 2011. Low-Cost Copper Zinc Tin Sulfide Counter Electrodes for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 11739 –11742
- Yan, C., Huang, C., Yang, J., Liu, F., Liu, J., Lai, Y., Li, J. ve Liu, Y., 2012. Synthesis and Characterizations of Quaternary $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ Nanocrystals. *Chemical Communications*, 48(20), 2603-2605.
- Yer, M., 2012. Gümüş Nanopartiküllerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Zafer, C., 2006. Organik Boya Esaslı Nanokristal Yapılı İnce Film Güneş Pili Üretimi. *Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir.
- Zhang, X., Bao, N., Lin, B. ve Gupta, A., 2013. Colloidal Synthesis of Wurtzite $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ Nanocrystals and The Photoresponse of Spray-Deposited Thin Films. *Nanotechnology*, 24(10), 105706.
- Zhou, H., Hsu, W. C., Duan, H. S., Bob, B., Yang, W., Song, T. B., Hsu, C. J. ve Yang, Y., 2013. CZTS Nanocrystals: A Promising Approach for Next Generation Thin Film Photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, 6(10), 2822-2838.

7. ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı: Adem SARILMAZ
Doğum Tarihi ve Yeri: 01.08.1990 / AKSARAY
Medeni Hali: Evli
Telefon: 0 543 812 7368
e-mail: asarilmaz@kmu.edu.tr

Öğrenim Durumu

Derece	Alan	Üniversite	Yıl
Y. Lisans	İleri Teknolojiler Anabilim Dalı	Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi	-
Lisans	Fizik	Balıkesir Üniversitesi	2012

Projeler

BAP 02-YL-15	Araştırmacı	Yeni nesil $Cu_2MSn(SeS)_4$ ($M = Co^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}$) nano-alaşımlarının koloidal yöntemle sentezi ve boya duyarlı güneş hücresi uygulamaları.	-
TÜBİTAK 214M366	Bursiyer	Farklı Kompozisyonlarda CZTSeS Nanofiberlerin Geliştirilmesi, Optimizasyonu ve Güneş Hücrelerinin Üretilmesi	-

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler

- Özen, A., Sarılmaz, A. ve Özel, F., 2015. Band-Gap Tunable $Cu_2ZnSn(Se_{1-x}S_x)_4$ Nanofibers. *Advanced and Functional Materials Technologies (AFMAT)*, Antalya, TÜRKİYE.
- Sarılmaz, A., Özen, A. ve Özel, F., 2015. Hot Injection Synthesis of Ternary Cu_2WS_4 Nanaocrystals. *Advanced and Functional Materials Technologies (AFMAT)*, Antalya, TÜRKİYE.

3. Sarılmaz, A. ve Özel, F., 2015. Fabrication of Cu_2MSnS_4 ($\text{M} = \text{Zn}^{+2}, \text{Mn}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$) Nanofibers. *European Materials Research Society (e-MRS)*, Lille, FRANSA
4. Akman, E., Sarılmaz, A., Gülen, M., İstanbullu, B., Kuş, M., Özel, F. ve Sönmezoğlu, S., 2015. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ Nanorods by Colloidal Method and Applications as Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC). *European Materials Research Society (e-MRS)*, Lille, FRANSA

