



**ERGO/ZnO NANOKOMPOZİT ELEKTROTLARIN
CdS, CdTe, Bi₂S₃, CdS/CdTe ve CdS/Bi₂S₃ KUANTUM
PARÇACIKLAR İLE DEKORE EDİLMESİ,
KARAKTERİZASYONU VE QDSSC'LERDE
UYGULAMALARI**

Mesut ERYİĞİT

Prof. Dr. Ümit DEMİR

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

2022

(Her hakkı saklıdır)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANA BİLİM DALI

**ERGO/ZnO NANOKOMPOZİT ELEKTROTLARIN CdS, CdTe, Bi₂S₃, CdS/CdTe ve
CdS/Bi₂S₃ KUANTUM PARÇACIKLAR İLE DEKORE EDİLMESİ,
KARAKTERİZASYONU VE QDSSC'LERDE UYGULAMALARI**

(Decoration of ERGO/ZnO Nanocomposite Electrodes with CdS, CdTe, Bi₂S₃, CdS/CdTe and
CdS/Bi₂S₃ Quantum Dots, Characterization and Applications in QDSSCs)

DOKTORA TEZİ

Mesut ERYİĞİT

Danışman: Prof. Dr. Ümit DEMİR

Erzurum
Mart, 2022

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

ERGO/ZnO Nanokompozit Elektrotların CdS, CdTe, Bi₂S₃, CdS/CdTe ve CdS/Bi₂S₃
Kuantum Parçacıklar ile Dekore Edilmesi, Karakterizasyonu Ve QDSSC'lerde Uygulamaları

Prof. Dr. Ümit DEMİR danışmanlığında, Mesut ERYİĞİT tarafından hazırlanan bu çalışma, 21/03/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Nanobilim ve Nanomühendislik Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Songül DUMAN <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Ümit DEMİR <i>Gebze Teknik Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Tuba ÖZNÜLER ÖZER <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Emre GÜR <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. İlkey ŞİŞMAN <i>Sakarya Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır

Enstitü Yönetim
Kurulunun .../.../.... tarih
ve sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof.Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN
Enstitü Müdürü

Aslı ıslak imzalıdır

Bu çalışma TUBİTAK 1003 (örn. BAP, DPT, Tübitak 1001, v.s.) projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 315M421



TEZ BENZERLİK ORANI BEYAN FORMU¹

Öğrencinin Adı ve Soyadı	Mesut ERYİĞİT
Öğrencinin Numarası	1740913002
Ana Bilim Dalı	Fizik
Bilim Dalı	Nanobilim ve Nanomühendislik
Öğrencinin Kayıtlı Olduğu Program Türü	Doktora
Tezin Adı:	ERGO/ZnO
Nanokompozit Elektrotların CdS, CdTe, Bi ₂ S ₃ , CdS/CdTe ve CdS/Bi ₂ S ₃ Kuantum Parçacıklar ile Dekore Edilmesi, Karakterizasyonu Ve QDSSC'lerde Uygulamaları	

Yukarıda bilgileri verilen tezin intihal tespit yazılımıyla (Turnitin) yapılan tarama sonucunda elde edilen benzerlik oranları aşağıdaki gibidir. Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	16	30
Kuramsal Temeller	16	30
Materyal ve Yöntem	25	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	6	20
Sonuçlar ve Öneriler	2	20
Tezin Geneli	11	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Mesut ERYİĞİT	Prof. Dr. Ümit DEMİR
7.3.2022	9.3.2022
İmza: Aslı ıslak imzalıdır	İmza: Aslı ıslak imzalıdır

¹ Bu form bilgisayar ortamında doldurulmalı, çıktısı imzalanıp Tez Savunması Jüri Öneri Formu'yla birlikte Ana Bilim Dalı Başkanlığı aracılığıyla ÜBYS üzerinden Enstitüye iletilmelidir.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamın başından sonuna kadar geçen sürede engin bilgi, birikim ve tecrübeleri ile her anlamda bana yardımcı olan, yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez İzleme Komitesi'nin değerli üyeleri Sayın Prof. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER ÖZER ve Sayın Prof. Dr. Emre GÜR'e teşekkür ederim.

Desteklerini esirgemeyerek doktora çalışmalarımı yürütmemde ve tez çalışmalarım sırasında engin deneysel tecrübelerini paylaşan Sayın Doç. Dr. Hülya ÖZTÜRK DOĞAN'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarının gerçekleşmesi için laboratuvar imkânlarından faydalandığım Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığı'na, Kimya Bölüm Başkanlığı'na, çalışmalarım esnasında büyük desteğini gördüğüm bütün Analitik Kimya bilimdalındaki hocalarıma ve Laboratuvar grup arkadaşlarım Elif TEMUR, Eftade Pınar GÜR ve Bingül KURT URHAN'a teşekkür ederim.

Doktora öğrenimim boyunca 2211-C Yurt içi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ile eğitimimi destekleyen TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na, YÖK 100/2000 programından doktora eğitimime maddi destek sağlayan Yüksek Öğretim Kurumuna (YÖK) ve Tez çalışmamı destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Lisans, Yüksek lisans ve Doktora öğrenimim boyunca desteklerini esirgemeyen ve arkadaştan çok kardeş gibi olduğum değerli dostlarım Mesut KÜÇÜK, İbrahim ÖZYÜREK ve Abdalbaki AKPINAR'a teşekkür ederim.

Bu günlere gelmem de sonsuz emeğe sahip olan hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen babam İlyas ERYİĞİT'e, annem Havva ERYİĞİT'e ve diğer sevgili aile bireylerime sonsuz teşekkür ederim.

Son olarak doktora hayatım boyunca desteğini esirgemeyen değerli hayat arkadaşım Güler YÜKSEL'e teşekkür ederim.

Mesut ERYİĞİT

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ERGO/ZnO NANOKOMPOZİT ELEKTROTLARIN CdS, CdTe, Bi₂S₃, CdS/CdTe ve CdS/Bi₂S₃ KUANTUM PARÇACIKLAR İLE DEKORE EDİLMESİ, KARAKTERİZASYONU VE QDSSC'LERDE UYGULAMALARI

Mesut ERYİĞİT

Danışman: Prof. Dr. Ümit DEMİR

Amaç: Bu çalışma, elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (ERGO) tabanlı ve bileşik yarıiletken kuantum parçacıkları (QD) (QD: CdS, CdTe, Bi₂S₃, CdS/CdTe ve CdS/Bi₂S₃) ile duyarlılaştırılmış yeni nesil ZnO nanokompozit elektrotlarını geliştirerek, daha yüksek fotovoltaiik dönüşüm verimine sahip ve daha düşük maliyetli yeni nesil kuantum parçacık duyarlı güneş hücrelerini (QDSSC) üretmeyi amaçlamaktadır.

Yöntem: Elektrokimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit (ERGO) nanokompoziti ile çinko oksit (ZnO) (ERGO/ZnO), elektrokimyasal ko-depozisyon yaklaşımı kullanılarak FTO ve ITO elektrotlar üzerine sentezlenmiştir. Bu yaklaşım, ortam koşullarında spesifik indirgeme ve diğer koruyucu maddeler kullanılmadan sulu bir çözeltiden eşzamanlı olarak GO ve Zn²⁺ iyonlarının indirgenmesine dayanır. ERGO/ZnO nanokompoziti üzerine QD'lerin modifiyesi için elektrokimyasal yöntem, ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) ve atomik tabaka depozisyon (ALD) ile iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon (ILAR) yöntemlerinin birleşiminden oluşan (ALD-ILAR) yöntemler kullanılmıştır. ERGO/ZnO/QD fotoanotların karakterizasyonu XRD, XPS, EDS, Raman spektroskopisi, FESEM, UV-vis, fotolüminesans (PL) ve EİS teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Son olarak hazırlanan ERGO/ZnO/QD fotoanodu Cu₂S karşıt elektrodu ve elektrolit kullanılarak güneş pilleri tasarlandı. Tasarlanan güneş pillerinin güç dönüşüm verimleri ve foto dönüşüm verimleri I-V ve IPCE teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

Bulgular: Hazırlanan ERGO/ZnO/QD tabanlı güneş pillerinde en yüksek verim % 3,93'lük değer ile ERGO/ZnO/CdS/CdTe tabanlı güneş pilinde görüldü. ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃, ERGO/ZnO/CdS, ERGO/ZnO/CdTe ve ERGO/ZnO/Bi₂S₃ tabanlı güneş pilleri sırası ile %3,77, 2,94, 0,44 ve 0,32 lik güç dönüşüm verim performansları göstermiştir.

Sonuç: Sentezlenen fotoanotların QDSSC uygulamaları için yüksek aktivite ve kararlılığa sahip, umut vadeden malzemeler olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit, Kuantum Parçacık Duyarlı Güneş Hücreleri, Nanokompozit, Fotoanot, Elektrokimyasal Depozisyon.

Mart 2022, 212 sayfa

ABSTRACT

PH. D. THESIS

DECORATION OF ERGO/ZnO NANOCOMPOSITE ELECTRODES WITH CdS, CdTe, Bi₂S₃, CdS/CdTe and CdS/Bi₂S₃ QUANTUM DOTS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS IN QDSSCS

Mesut ERYİĞİT

Supervisor: Prof. Dr. Ümit DEMİR

Purpose: This research basically aims to fabricate new generation quantum dot sensitized solar cells (QDSSCs) with increased power conversion efficiency and in low cost through the development of novel electrochemically reduced graphene oxide (ERGO) based ZnO nanocomposite electrodes sensitized by compound semiconducting (QD: CdS, CdTe, Bi₂S₃, CdS/CdTe and CdS/Bi₂S₃) of quantum dots (QDs).

Method: Electrochemically reduced graphene oxide (ERGO) nanocomposites and zinc oxide (ZnO) were synthesized on FTO and ITO electrodes using a one-step electrochemical approach. This approach is based on the simultaneous coreduction of GO and Zn²⁺ ions at ambient conditions from an aqueous solution without using specific reducing and any other protective agents. Electrochemical methods, sequential ion layer adsorption and reaction (SILAR) and atomic layer deposition (ALD) and ion layer adsorption and reaction (ILAR) methods (ALD-ILAR) are used for the modification of QDs on ERGO/ZnO nanocomposites. The characterization of ERGO /ZnO/QD photoanodes was investigated using XRD, XPS, EDS, Raman spectroscopy, FESEM, UV-vis, photoluminescence (PL) and EIS techniques. Finally, solar cells were fabricated using the prepared ERGO /ZnO/QD photoanode, Cu₂S counter electrode and electrolyte. The energy conversion efficiency and photoconversion efficiency of the designed solar cells were characterized using I-V and IPCE techniques.

Findings: Among the fabricated ERGO/ZnO/QD based solar cells, the highest efficiency was observed for the ERGO/ZnO/CdS/CdTe based solar cell with a value of 3.93%. ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃, ERGO/ZnO/CdS, ERGO/ZnO/CdTe and ERGO /ZnO/Bi₂S₃ based solar cells have demonstrated energy conversion efficiencies of 3.77%, 2.94, 0.44 and 0.32 respectively.

Results: It was found that the synthesized photoanodes are promising materials with high activity and stability for QDSSC applications.

Keywords: Electrochemically reduced graphene oxide, Quantum Particle Sensitive Solar Cells, Nanocomposite, Photoanode, Electrochemical Deposition.

Mart 2022, 212 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER DİZİNİ	xx
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	1
Yenilenebilir Enerji.....	1
Fotovoltaik Sistemler	3
Şeffaf İletken Oksitler (TCO)	9
Yarı İletken Metal Oksit (MeO).....	9
Grafen/Grafen Oksit (GO) ve İndirgenmiş Grafen Oksit (RGO)	13
Kuantum Parçacıklar (QDs).....	18
Karşıt eletrot.....	26
Elektrolit.....	27
Kaynak Özeti.....	28
ZnO'nun Elektrokimyasal Yöntemle Sentezlenmesi	28
GO'in Elektrokimyasal Olarak İndirgenmesi	32
ERGO/ZnO Elektrodunun Elektrokimyasal Yöntem İle Sentezi	37
CdS Tabanlı Fotoanotların Sentezi ve Fotovoltaik Uygulamaları	41
CdTe Tabanlı Fotoanotların Sentezi ve Fotovoltaik Uygulamaları	47
Bi ₂ S ₃ Tabanlı Fotoanotların Sentezi ve Fotovoltaik Uygulamaları	50
CdS/CdTe Tabanlı Fotoanotların Sentezi ve Fotovoltaik Uygulamaları	53
MATERYAL ve YÖNTEM	57
Materyaller	57
Elektrokimyasal hücreler	57
Elektrotlar.....	58
Çözücü ve destekleyici elektrolit	60
Kullanılan kimyasallar	60

Tavlama işlemi.....	62
Yöntemler.....	63
Voltametri	63
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	64
Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS).....	66
X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	67
X-ışınları kırınımı (XRD)	69
Raman spektroskopisi	70
UV-vis Absorpsiyon spektroskopisi	71
Fotoluminesans (PL) Spektrofotometre	72
Fotoakım ölçümleri	73
Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)	73
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	75
ERGO/ZnO Nanokompozit Filmlerin Elektrokimyasal Sentezi, Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu.....	75
ERGO/ZnO nanokompozit filmlerin elektrokimyasal depozisyonu ve deneysel şartların optimizasyonu	75
ERGO/ZnO nanokompozit filmlerinin yapısal, morfolojik, optiksel ve fotoelektrokimyasal karakterizasyonu	77
ERGO/ZnO Nanokompozitlerinin QD'lar (CdS, CdTe, Bi ₂ S ₃ , CdS/CdTe ve CdS/Bi ₂ S ₃) ile Dekorasyonu ve Deneysel Şartların Optimizasyonu.....	92
ERGO/ZnO nanokompozitlerinin elektrokimyasal Ko-depozisyon yöntemi kullanılarak CdS QD'leri ile dekorasyonu	93
ERGO/ZnO kompozitlerinin ALD-ILAR yöntemi kullanılarak kullanılarak CdS QD'leri ile dekorasyonu	96
ERGO/ZnO nanokompozitlerinin SILAR yöntemi kullanılarak CdS QD'leri İle dekorasyonu	99
ERGO/ZnO/CdS fotoanotların yapısal, morfolojik ve optiksel karakterizasyonu.....	102
ERGO/ZnO nanokompozitlerinin CdTe QD'leri ile dekorasyonu	111
ERGO/ZnO nanokompozitlerinin Bi ₂ S ₃ QD'leri İle Dekorasyonu	125
ERGO/ZnO nanokompozitlerinin SILAR yöntemi kullanılarak CdS/CdTe ikili QD'ler ile dekorasyonU	137
ERGO/ZnO nanokompozitlerinin SILAR yöntemi kullanılarak CdS/Bi ₂ S ₃ ikili duyarlaştırıcı QD'ler ile dekorasyonu	146

Kuantum Parçacık Duyarlı Güneş Pillerinin (QDSSC) Üretimi ve Karakterizasyonu.....	155
Güneş pili parametreleri.....	155
QDSSC'lerin prototip üretimi	157
ERGO/ZnO/CdS fotoanot tabanlı güneş pili üretimi ve karakterizasyonu.....	157
ERGO/ZnO/CdTe fotoanot tabanlı güneş pili üretimi ve karakterizasyonu.....	163
ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ fotoanot tabanlı güneş pili üretimi ve karakterizasyonu	166
ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanot tabanlı güneş pili üretimi ve karakterizasyonu.....	168
ERGO/ZnO/CdS/Bi ₂ S ₃ fotoanot tabanlı güneş pili üretimi ve karakterizasyonu	170
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	173
KAYNAKLAR.....	175
ÖZGEÇMİŞ.....	187

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 1. Bulk ZnO'nun Fiziksel Özellikleri.....	11
Tablo 2. Grafit Oksidasyonu ile GO Elde Etme Metodları	14
Tablo 3. Farklı CdS Kalınlığında Hazırlanan Fotoanot Tabanlı Günel Pilinin I-V Parametreleri	56
Tablo 4. GO, ERGO ve ERGO/ZnO örneklerinin C 1s Bölgesine ait XPS Piklerinin Fit Edilmesi İle Elde Edilen Fonksiyonel Grupların Yüzde Dağılımları.....	81
Tablo 5. Üç Farklı Yöntem İle Hazırlanan ERGO/ZnO/CdS Fotoanot Elektrotların Fotoakım Yoğunluklarının Karşılaştırılması.....	102
Tablo 6. ZnO, ERGO/ZnO ve ERGO/ZnO/CdS Elektrotlarının Yasak Enerji Aralıkları.....	107
Tablo 7. Üç Farklı Yöntem İle Hazırlanan ERGO/ZnO/CdTe Fotoanot Elektrotların Fotoakım Yoğunluklarının Karşılaştırılması.....	117
Tablo 8. Üç Farklı Yöntem İle Hazırlanan ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ Fotoanot Elektrotların Fotoakım Yoğunluklarının Karşılaştırılması.....	129
Tablo 9. ZnO, ERGO/ZnO ve ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ Elektrotlarının Yasak Enerji Aralıkları ...	134
Tablo 10. Kuartz ITO Substrat Üzerinde Sentezlenen Elektrotlarının Yasak Enerji Aralıkları.	144
Tablo 11. ERGO/ZnO/CdS, ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ ve ERGO/ZnO/CdS/Bi ₂ S ₃ , Fotoanotların Fotoakım Yoğunlukları	148
Tablo 12. Kuartz ITO Substrat Üzerinde Sentezlenen ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b), ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ -(c), ERGO/ZnO/CdS-(c) ve ERGO/ZnO/CdS/Bi ₂ S ₃ -(e) Yasak Enerji Aralıkları.	153

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Güneş enerjisinin gigawatt cinsinden küresel büyümesi	2
Şekil 2. Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı En İyi Araştırma-Hücre Verimlilikleri. Sağ taraftaki y eksenindeki verimlilikler, bugüne kadarki rekor yüksek dönüştürme verimliliğini temsil etmektedir	4
Şekil 3. Güneş hücre sistemlerinin sınıflandırılması ve verim-maliyet grafiği.....	6
Şekil 4. QDSSC'lerin şematik olarak gösterimi ve çalışma prensibi.....	8
Şekil 5. Şeffaf iletken ITO ve FTO camları.	9
Şekil 6. Bazı yarı iletken malzemelerin bant aralığı ve bant konumu diyagramı	10
Şekil 7. ZnO ait (a) Rock salt (kaya tuzu) (b) çinko blende ve (c) wurtzite kristal yapısı.....	12
Şekil 8. Grafitten indirgenmiş grafen oksit (RGO) hazırlanmasının şematik gösterimi	15
Şekil 9. ERGO'in elektrokimyasal indirgenme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi	16
Şekil 10. Grafen/GO tabanlı metal nanokompozitlerin yapısal modellemesi.	17
Şekil 11. Yığından QD'lere kadar malzemelerin enerji durumlarının yoğunluğu.....	19
Şekil 12. QD'lerde boyuta bağlı enerji seviyesi hizalamalarının şeması.....	20
Şekil 13. (a) Geleneksel güneş pili ve (b) Çoklu eksiton üretimi.....	22
Şekil 14. CdS'ün kristal formlarına ait yapılar	22
Şekil 15. CdTe'nin kristal formuna iat atomik yapısı	23
Şekil 16. Bi ₂ S ₃ 'ün kristal formuna iat atomik yapısı	25
Şekil 17. CdS/CdTe tabanlı güneş pilinin fabrikasyonun şematik gösterimi.....	26
Şekil 18. Çeşitli katodik potansiyellerde (a) -0,8V (SCE), (b) -1,0 V (SCE), (c) -1,2 V (SCE) hazırlanan ZnO filmlerinin X-ışını kırınım modelleri	29
Şekil 19. CuPc/ITO'da kaydedilen döngüsel polarizasyon eğrileri: (a) O ₂ (g) ile doymuş 0.1 M KCl (siyah düz çizgiler) ve Ar(g) (kırmızı düz çizgiler); (b) 0.1 M KNO ₃ , (c) 5 mM ZnCl ₂ ve (d) O ₂ (g) ile doyurulmuş 5 mM Zn(NO ₃) ₂ . Taramalar (c) ve (d) için destekleyici elektrolit 0.1 M KCl idi. Tüm voltamogramlar, 80 °C'lik bir çözelti sıcaklığında ve 10 mV s ⁻¹ 'lik bir tarama hızında (v) kaydedildi.	30
Şekil 20. 0.1 M KCl içeren ve O ₂ ile doyurulmuş 5 mM Zn(NO ₃) ₂ çözeltisinden CuPc (a, b, d, e, g, h) ve pentasen (c, f, i) substratları üzerindeki ZnO büyümesinin FEGSEM görüntüleri (g) 80 °C'de: (a) 15 saniye sonra -0,80 V'de ZnO çekirdeklenmesinin, (b) 30 dakika boyunca -0,80 V'de ZnO film büyümesinin, (c) -0,90 V'de ZnO film büyümesinin üstten görünüm görüntüleri 30 dakika için, (d) 15 saniye boyunca -1.35 V'de ZnO çekirdeklenmesi, (e) (b)'de gösterilen tohum tabakası üzerinde ZnO film büyümesi 30 dakika boyunca -0.80 V'de ve	

(f) -0.90'da ZnO film büyümesi 10 saniye boyunca -1.35 V'de bırakılan tohum tabakası üzerine 30 dakika V; (g-i) sırasıyla (b), (e) ve (f)'nin enine kesit görüntüleri. (a-f) içindeki ekler, tohum katmanlarının ve ZnO nanoyapılarının düşük büyütme görüntülerini sunar.	32
Şekil 21. 50 mV s ⁻¹ 'de 0,1 M Na ₂ SO ₄ içinde grafen oksidin elektrokimyasal indirgenmesinin döngüsel voltamogramları.....	33
Şekil 22. Grafen oksitin TEM (a) ve SEM (b) görüntüleri.	34
Şekil 23. (a) C1s yüksek çözünürlüklü XPS grafit, GO ve ER-G spektrumları; (b) grafit, GO ve ER-G'nin XRD kalıpları; (c) Grafit, GO, ER-G ve CNT'lerin XPS spektrumları.	35
Şekil 24. Au elektrot üzerinde (a) GO süspansiyonunda GO'nin doğrudan indirgenmesine ve (b) adsorplanmış GO'nin indirgenmesine ait voltamogramlar, tarama hızı 100 mV.s ⁻¹	36
Şekil 25. (a) Au(111) substrat yüzeyine depozit edilen ERGO filminin geniş ölçekli STM görüntüsü (b) boşluk kusurları (A) ve adsorplanmış atomları (ad-atom) (B) gösteren atomik boyutlu STM görüntüsü.....	37
Şekil 26. ZnO ve rGO/ZnO elektrotların SEM görüntüleri ve EDX sonuçları.....	38
Şekil 27. 0.1 M KOH elektrolit içinde kesikli yapay güneş ışığı ZnO ve rGO/ZnO elektrotlarının fotoakım yoğunluğu.	39
Şekil 28. (a) ZnO ve ZnO-rGO fotoanotların XPS tarama spektrumları, (b) ZnO-rGO fotoanodun C1s tarama spektrumu; (c) ZnO ve ZnO-rGO'nun Zn2p yüksek çözünürlüklü spektrumları	40
Şekil 29. ZnO fotoanot ve ZnO-rGO fotoanotların (a) J-V eğrisi (b) IPCE ölçümleri.....	41
Şekil 30. (a) CdS QD, (b) ZnO, (c) ZnO-CdS kompozit, (d) grafit ve (e) grafen oksit için Toz X-ışını kırınım (XRD) pikleri	42
Şekil 31. 320 nm'lik bir uyarma dalga boyunda (a) ağırlıkça %0.0 GO ve (b) ağırlıkça %1.0 GO varlığında hidrotermal olarak sentezlenmiş ZnO-CdS kompozitleri için kararlı floresan spektrumları.	43
Şekil 32. (a) ZCGO-Pt, (b) ZCGO-Ag, (c) ZC-Pt ve (d) ZC-Ag fotovoltaiik cihazlar için AM 1.5 altında G güneş aydınlatması altında alınan akım yoğunluk-voltaj (J-V) eğrileri	44
Şekil 33. (a) ve (b) ZnO ve CdS'nin SEM görüntüleri; (c) ve (d) hazırlandığı gibi CdS/ZnO/grafen kompozitinin SEM görüntüleri ve EDS (iç metin) modeli; (e) ve (f) hazırlanan CdS/ZnO/grafen kompozitinin TEM görüntüleri.	45
Şekil 34. GO, ZnO, CdS ve CdS/ZnO/grafen kompozitinin Raman spektrumları.	46

Şekil 35. Uygulanan potansiyel 0 V ile sülfid-sülfid elektrolit içindeki CdS/ZnO/grafen kompozit, CdS/ZnO, CdS/grafen, ZnO/grafen, tek CdS ve ZnO nanoparçacıklarının fotoakım tepkisi.....	47
Şekil 36. Elektrodepozisyon (c ve d) tarafından farklı büyütme ölçeklerinde üretilen ZnO nanoçubuk dizilerinin (a ve b) ve ZnO/CdTe nano kablo dizilerinin ITO üzerinde üstten görünüm SEM görüntüleri. Panel e, ITO üzerinde ZnO/CdTe nano kablo dizilerinin kesitsel SEM görüntüsünü	48
Şekil 38. (a) ZnO nanoçubuk dizilerinin ve (b) biriktirildiği gibi ve (c) ITO üzerinde tavlama ZnO/CdTe nano kablo dizilerinin XRD kırınım pikleri	49
Şekil 39. Karanlıkta ve 100 mW/cm ² 'de AM 1.5 ışık aydınlatması altında ölçülen ZnO/CdTe nano kablo dizileri-ITO fotoelektrot için potansiyel eğrilerine karşı akım yoğunluğu. Ek, SCE'ye karşı 0 V sabit bir potansiyelde AM 1.5 aydınlatmasının AÇIK-KAPALI döngülerine fotoakım tepkisini gösterir.....	50
Şekil 40. (a) ZnO NR'lerin (b) 3 döngü, (c) 5 döngü, (d) 7 döngü, (e) 9 döngü ve (f) 11 farklı SILAR döngülerinde döngüden oluşan Bi ₂ S ₃ /ZnO NRs/ITO fotoanotlara ait X-ışını kırınım pikleri	51
Şekil 41. (a) Boş ZnO NRA'ların (b) 3 çevrim, (c) 7 çevrim ve (d) 11 çevrim sayısında Bi ₂ S ₃ nanoparçacıkları ile modifiye edilmiş ZnO NRA'ların düşük ve daha yüksek büyütme FE-SEM görüntüleri. Örneklerin (a, c) kesitleri, şekillerin eklerinde gösterilmektedir.....	52
Şekil 42. Uygulanan voltajın Ag/AgCl'ye karşı (a) çıplak ZnO NRAs/ITO; (b) 7 SILAR çevrim sayısında hazırlanan Bi ₂ S ₃ /ZnO NRA'ların 0.1 M Na ₂ SO ₃ ve 0.1 M Na ₂ S elektrolit karışımı içinde 100 mWcm ⁻² aydınlatma yoğunluğu altında alınan fotoakım ölçümü	53
Şekil 43. Çıplak ZnO, ZnO/CdS (8 nm), tavlama ZnO/CdTe ve ZnO/CdS (8 nm)/CdTe NR dizilerinin XRD desenleri.....	54
Şekil 44. Çıplak ZnO, ZnO/CdS (2, 4, 8 nm kalınlığında), tavlama ZnO/CdTe ve ZnO/CdS (2, 4, 8 nm)/CdTe NR dizilerinin UV-vis absorban spektrumları.....	55
Şekil 45. Sırasıyla 0, 2, 4 ve 8 nm CdS arayüzey katmanlarından oluşan tipik ZnO/CdS/CdTe çekirdek-kabuk NRASC'lerinin (a) J–V eğrileri ve (b) IPCE spektrumları	56
Şekil 46. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi.	57
Şekil 47. İndium veya Flor katkı kalay oksit (ITO veya FTO) çalışma elektrotları.	58
Şekil 48. Ag/AgCl referans elektrodu	59
Şekil 49. Platin tel karşıt elektrotlar	60

Şekil 50. Bir potansiyostat düzenek sistemi ve Gamry elektrokimyasal cihazı.....	62
Şekil 51. Tavlama fırını.....	62
Şekil 52. Dönüşümlü voltametri tekniğinde (a) zaman-potansiyel sonucunda (b) oluşan akım-potansiyel grafiği (voltamogram)	63
Şekil 53. SEM'deki elektron-madde etkileşimi	65
Şekil 54. SEM cihazının iç diyaznı	66
Şekil 55. Temsili EDS cihazın dizaynı.....	67
Şekil 56. XPS karakterizasyon sisteminin dizaynı	68
Şekil 57. XPS tekniğinde fotoelektronun oluşma şeması	68
Şekil 58. XRD yönteminin temel prensibi olan fotoelektronun oluşma şeması	69
Şekil 59. X-ışını kırınımı oluşumu ve X-ışınlarının katettiği mesafeler arasındaki bağıntı.....	70
Şekil 60. $\lambda=488$ nm ($\nu=20492$ cm ⁻¹) lazer ile uyarılmış karbon tetraklorür (CCl ₄)'ün raman spektrumu.....	71
Şekil 61. Uv-vis cihazının şematik gösterimi.....	72
Şekil 62. Fotoluminesans kurulumunun şematik diyagramı.	72
Şekil 63. Fotoakım ölçüm cihaz diyazanının şematik gösterimi	73
Şekil 64. Nyquist grafiğinin tipik bir gösterimi (Chang <i>et al.</i> 2014)	73
Şekil 65. (a) 0,1 M KNO ₃ + GO (1 mg/10 mL) çözelti içerisinde ve (b) 1mg/10 mL GO + 0.1 M KNO ₃ + 0.3 M Zn(CH ₃ COO) ₂ çözeltisi içerisinde ITO elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları.	76
Şekil 66. GO + KNO ₃ ve Zn ⁺² iyonlarını ihtiva eden çözeltiler içersinde ITO substrat elektrodu üzerinde (a) ZnO ve (b) -0,9 V (c) -1,1 V ve (d) -1,3 V'da potansiyellerinde sentezlenen ERGO/ZnO nanokompozitlerine ait XRD spektrumları.	78
Şekil 67. -1,1 V'da 30 dk süresince ITO üzerinde depozit edilen ERGO/ZnO nanokompozit yapılarının (a) tavlama öncesi ve (b) sonrasına ait XRD spektrumların karşılaştırılması.	79
Şekil 68. ITO substrat üzerinde -1,1 V'da 30 dk süresince depozit edilen ERGO/ZnO nanokompozitine ait (a) Genel tarama (b) Zn 2p'nin (c) O 1s'in ve (d) C 1s bölgelerine ait XPS spektrumları.	80
Şekil 69. ITO-ERGO/ZnO elektrot filmine ait EDS spektrumu.	81
Şekil 70. ERGO/ZnO nanokompozit filmine ait Raman spektrumu.....	83
Şekil 71. ITO elektrotu üzerinde depozit edilen ERGO yapısına ait farklı büyütmelede alınan FESEM görüntüleri.	84

Şekil 72. ITO elektrotu üzerinde depozit edilen ZnO'e ait farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri.	84
Şekil 73. ITO üzerine -1,1 V'da 30 dk süresince elektro-depozit edilen ERGO/ZnO nanokompozitinin farklı büyütmelerde alınan FESEM görüntüleri.	85
Şekil 74. ITO elektrot üzerinde depozit edilen ERGO, ZnO ERGO/ZnO örneklerine ait (a) UV-Vis absorpsiyon spektrumları ve (b) ZnO ve ERGO/ZnO elektrotların yasak enerji aralığını gösteren Tauc grafiği.	86
Şekil 75. Yapay güneş ışığı altında ve sülfür-sülfid elektroliti içerisinde ZnO, ERGO ve ERGO/ZnO kompozitinin Nynquist grafikleri.	87
Şekil 76. ERGO-(a), ZnO-(b) ve ERGO/ZnO-(c) elektrotlarının 0,24 M Na ₂ S ve 0,35 M Na ₂ SO ₃ elektroliti içinde ve yapay güneş ışığı altında kaydedilen fotoakım performanslarının karşılaştırılması.	89
Şekil 77. ERGO/ZnO nanokompozite ait tavlama öncesi ve sonrası kaydedilen fotoakım grafikleri.	90
Şekil 78. Yapay güneş ışığı altında farklı (a) sıcaklıklarda ve (b) sürelerde tavlanan ERGO/ZnO nanokompozitlerin 0,24 M Na ₂ S ve 0,35 M Na ₂ SO ₃ elektroliti içerisindeki fotoakım yoğunlukları.	91
Şekil 79. Yapay güneş ışığı altında farklı sürelerde ITO üzerine elektrodepozit edilen ERGO/ZnO nanokompozit elektroduna ait fotoakım yoğunlukların karşılaştırılması.	92
Şekil 80. ERGO/ZnO elektrotunun (a) 0,05 M Cd(CH ₃ COO) ₂ ve 0,15 M EDTA (b) 0,005 M Na ₂ S ve 0,15 M EDTA içeren çözeltilerde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları	94
Şekil 81. ERGO/ZnO nanokompoziti üzerine farklı potansiyellerde elektro-depozit edilen CdS kuantum parçacıkların 0,24 M Na ₂ S ve 0,35 M Na ₂ SO ₃ çözeltisi içerisindeki fotoakım geçişleri.	95
Şekil 82. Elektrokimyasal yöntem ile farklı depozisyon sürelerde CdS ile dekore edilen ERGO/ZnO elektrotlarının fotoakım yoğunluklarının karşılaştırılması.	96
Şekil 83. ITO-ERGO/ZnO elektrotların CdS kuantum parçacıklarla dekorasyonu için kullanılan ALD-ILAR yönteminin şematik gösterimi	97
Şekil 84. Cd ²⁺ iyonlarının farklı potansiyeller ile depozisyonu sonucu sentezlenen ITO-ERGO/ZnO/CdS elektrotlarına ait fotoakım yoğunlukları.	98
Şekil 85. -750 mV'da Cd nanopartiküllerinin (a) farklı sürelerde (b) CdS'nin farklı çevrim sayılarında ALD-ILAR yöntemi ile depozisyonu sonucu sentezlenen ITO-ERGO/ZnO/CdS elektrotlarının fotoakım yoğunlukları	99

Şekil 86. ERGO/ZnO elektrotlarının CdS QD'leri modifikasyonu için kullanılan SILAR yönteminin şematik gösterimi	100
Şekil 87. SILAR yöntemiyle farklı (a) sürelerde ve (b) çevrim sayılarında CdS modifiye edilen ERGO/ZnO elektrotları için kaydedilen fotoakım yoğunlukları.....	100
Şekil 88. Üç farklı yöntem ile ERGO/ZnO nanokompozitinin CdS QD'ler ile modifiye edilerek hazırlanan fotoanot elektrotların, ZnO ve ERGO/ZnO elektrotları ile fotoakım yoğunluklarının karşılaştırılması	102
Şekil 89. ITO substrat üzerinde büyütülen ERGO/ZnO ve ERGO/ZnO/CdS elektrotlarına ait XRD spektrumları	103
Şekil 90. ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektrodunun (a) Genel spekturum, (b) Cd 3d ve (c) S 2p bölgelerine ait XPS spektrumları	104
Şekil 91. ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektroduna ait EDS karakterizasyonu	105
Şekil 92. ERGO/ZnO/CdS fotoanoduna ait değişik büyütmelemlerde alınan FESEM görüntüleri.....	106
Şekil 93. ITO üzerinde sentezlenen ERGO, CdS, ZnO, ERGO/ZnO ve elektrotlarına ait (a) UVgörünür bölge spektrumları ve (b) ZnO, ERGO/ZnO ve ERGO/ZnO/CdS elektrotlarına ait optiksel yasak enerji aralığının hesaplanmasını gösteren Tauc grafiği.....	107
Şekil 94. 325 nm uyarma dalgaboyuna sahip oda sıcaklığında kaydedilen ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b) ve ERGO/ZnO/CdS-(c) modifiye ITO elektrotlarının fotoluminesans spektrumları.....	109
Şekil 95. ZnO, CdS, ERGO/ZnO ve ERGO/ZnO/CdS örneklerinin yapay güneş ışığı altında kaydedilen Nyquist diyagramları	110
Şekil 96. Optimum şartlarda hazırlanan ITO-ERGO/ZnO/CdS fotoanodu için 0,24 M Na ₂ S + 0,35 M Na ₂ SO ₃ elektroliti içerisinde farklı günlerde alınan fotoakım yoğunlukları.....	111
Şekil 97. ITO-ERGO/ZnO elektrotunun a) 0,15 M EDTA ve 0,05 M Cd(CH ₃ COO) ₂ (pH:9) b) 0,15 M EDTA ve 0,005 M TeO ₂ (pH:9) çözeltilerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları.....	112
Şekil 98. Ko-depozisyon yöntemiyle farklı (a) potansiyellerde ve (b) sürelerde CdTe QD'leri ile modifiye edilen ERGO/ZnO fotoanotları için kaydedilen fotoakım yoğunlukları.....	113
Şekil 99. CdTe QD'lerin farklı (a) sürelerde ve (b) çevrim sayılarında ALD-ILAR yöntemi ile sentezlenen ERGO/ZnO/CdTe fotoanotların yapay güneş ışığı altında kaydedilen fotoakım yoğunlukları.....	115

Şekil 100. SILAR yöntemiyle farklı (a) sürelerde ve (b) çevrimlerde CdTe modifiye edilen ITO-ERGO/ZnO elektrotların 0,24 M Na ₂ S ve 0,35 M Na ₂ SO ₃ elektrolit ortamında yapay güneş ışığı altında kaydedilen fotoakım yoğunlukları	116
Şekil 101. Üç farklı yöntem ile CdTe QD'ları modifiye edilen ITO-ERGO/ZnO fotoanot ..	117
Şekil 102. ERGO/ZnO/CdTe fotoanot elektroduna ait XRD spektrumu.....	118
Şekil 103. ERGO/ZnO/CdTe fotoanot elektrodunun (a) Genel spektrum (b) Cd 3d ve (c) Te 3d bölgelerine ait XPS spektrumları	119
Şekil 104. ERGO/ZnO/CdTe nanokompoziti için elde edilen EDS spektrumu.....	120
Şekil 105. ERGO/ZnO/CdTe fotoanoduna ait farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri...	121
Şekil 106. ERGO-(a), CdTe-(b), ZnO-(c), ERGO/ZnO-(d) ve ERGO/ZnO/CdTe-(e) nanokompozitlerine ait (a) UVgörünür bölge spektrumları ve (b) ERGO/ZnO/CdTe fotoanotduna ait optiksel yasak enerji aralığının hesaplanmasını gösteren Tauc grafiği.....	122
Şekil 107. 325 nm uyarma dalgaboyuna sahip oda sıcaklığında kaydedilen ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b) ve ERGO/ZnO/CdTe-(c) modifiye FTO elektrotlarının fotoluminesans spektrumları.	123
Şekil 108. ZnO, ERGO/ZnO ve ERGO/ZnO/CdTe elektrotların yapay güneş ışığı altında alınan Nyquist diyagramları.....	124
Şekil 109. Optimum şartlarda hazırlanan ERGO/ZnO/CdTe fotoanodu için 0,24 M Na ₂ S + 0,35 M Na ₂ SO ₃ elektroliti içerisinde farklı günlerde kaydedilen fotoakım yoğunlukları.	125
Şekil 110. ERGO/ZnO elektrodunun (a) 0,01 M Bi(NO ₃) ₃ ve 0,15 M EDTA (b) 0,05 M Na ₂ S ve 0,15 M EDTA içeren çözeltilerde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları.	126
Şekil 111. Elektrokimyasal ko-depozisyon yöntemiyle farklı (a) potansiyellerde ve (b) depoizisyon sürelerinde Bi ₂ S ₃ QD'lar ile modifiye edilen ITO-ERGO/ZnO elektrotlar için kaydedilen fotoakım yoğunlukları.....	126
Şekil 112. Bi ₂ S ₃ QD'ların farklı (a) sürelerde ve (b) çevrimlerde ALD-ILAR yöntemi ile depoizisyonu sonucu sentezlenen ITO-ERGO/ZnO/CdTe elektrotlarının yapay güneş ışığı altında kaydedilen fotoakım yoğunlukları	127
Şekil 113. Bi ₂ S ₃ nanoparçacıkların farklı (a) sürelerde ve (b) çevrimlerde SILAR yöntemi ile depoizisyonu sonucu sentezlenen ITO-ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ elektrotlarının yapay güneş ışığı altında kaydedilen fotoakım yoğunlukları	128
Şekil 114. Üç farklı yöntem ile Bi ₂ S ₃ QD'ları modifiye edilen ITO-ERGO/ZnO ve sadece ERGO/ZnO elektrotları için kaydedilen fotoakım yoğunlukları.	129

Şekil 115. ITO-ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ fotoelektrotlarına ait XRD spektrumları.	130
Şekil 116. ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ kompozit filminin Bi ve S 2p bölgelerine ait XPS spektrumları	131
Şekil 117. ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ nanokompoziti için elde edilen EDS spektrumu	132
Şekil 118. ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ fotoanot elektroduna ait değişik büyütmelede alınan FESEM analizi.	133
Şekil 119. ITO üzerinde sentezlenen ERGO-(a), Bi ₂ S ₃ -(b), ZnO-(c), ERGO/ZnO-(d) ve ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ -(e) örneklerine ait (a) UV-Vis spektrumları ve (b) ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ fotoanot elektroduna ait optiksel yasak enerji aralığının hesaplanmasını gösteren Tauc grafiği.	134
Şekil 120. 325 nm uyarma dalgaboyuna sahip oda sıcaklığında kaydedilen ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b) ve ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ -(c) dekore FTO elektrotlarının fotolüminesans spektrumları	135
Şekil 121. ZnO, ERGO/ZnO ve ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ örneklerinin simüle güneş ışığı altında kaydedilen Nyquist diyagramları.	136
Şekil 122. Optimum şartlarda hazırlanan ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ elektrotu için 0,24 M Na ₂ S + 0,35 M Na ₂ SO ₃ elektroliti içerisinde farklı günlerde alınan fotoakım yoğunlukları	137
Şekil 123. ERGO/ZnO üzerine CdS/CdTe nanoparçacıkların (a) fabrikasyonun şematik gösterimi (b) enerji bant diyagramı (Ojo ve Dharmadasa 2016) ve (c) kullanılan SILAR yönteminin şematik gösterimi	138
Şekil 124. CdS/CdTe tabakalı QD'ların ERGO/ZnO nanokompozit elektrotlar üzerine SILAR yöntemi ile farklı çevrim sayılarında (a) CdTe ve (b) CdS modifiye edilerek hazırlanan elektrotların fotoakım yoğunlukları.	139
Şekil 125. ERGO/ZnO-(a), ERGO/ZnO/CdS-(b), ERGO/ZnO/CdTe-(c) ve ERGO/ZnO/CdS/CdTe-(d) fotoanotlarına ait XRD kırınım pikleri.	140
Şekil 126. ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanot elektroduna ait (a) genel spektrumu ve (b) Cd 3d (c) S 2p ve (d) Te 3d elementlerin kısmi bölgelerinin XPS spektrumu.	141
Şekil 127. ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanodu için kaydedilen EDS spektrumu	142
Şekil 128. ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanot elektroduna ait farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri	143
Şekil 129. ITO üzerinde sentezlenen ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b), ERGO/ZnO/CdTe-(c), ERGO/ZnO/CdS-(d) ve ERGO/ZnO/CdS/CdTe-(e) elektrotlarına ait (a)	

UVgörünür bölge spektrumları ve (b) optiksel yasak enerji aralığının hesaplanmasını gösteren Tauc grafiği.	144
Şekil 130. ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b), ERGO/ZnO/CdTe-(c), ERGO/ZnO/CdS-(d) ve ERGO/ZnO/CdS/CdTe-(e) elektrotlarının 325 nm uyarma dalgaboyuna sahip oda sıcaklığında kaydedilen fotolüminesans spektrumları.	145
Şekil 131. ZnO, ERGO/ZnO, ERGO/ZnO/CdTe, ERGO/ZnO/CdS ve ERGO/ZnO/CdS/CdTe elektrotlarına ait Nyquist grafiklerin karşılaştırılması.	146
Şekil 132. FTO üzerinde hazırlanan ERGO/ZnO-(a), ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ -(b), ERGO/ZnO/CdS-(c) ve ERGO/ZnO/CdS/Bi ₂ S ₃ -(d) fotoanotların kesikli yapay güneş ışığı altında alınan fotoakım yoğunlukları.	147
Şekil 133. ERGO/ZnO-(a), ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ -(b), ERGO/ZnO/CdS-(c) ve ERGO/ZnO/CdS/Bi ₂ S ₃ -(d) fotoanot elektrotlarına ait XRD kırınım pikleri.	149
Şekil 134. ERGO/ZnO/CdS/Bi ₂ S ₃ fotoanoduna ait (a) genel spektrumu ve (b) Cd 3d (c) Bi 4f ve S 2p elementlerin kısmi bölgelerinin XPS spektrumu.	150
Şekil 135. ERGO/ZnO/CdS/Bi ₂ S ₃ fotoanodu için elde edilen EDS spektrumu.	151
Şekil 136. ERGO/ZnO/CdS/Bi ₂ S ₃ fotoanoduna ait farklı büyütmelede alınan FESEM görüntüleri.	152
Şekil 137. (a) ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b), ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ -(c), ERGO/ZnO/CdS-(c) ve ERGO/ZnO/CdS/Bi ₂ S ₃ -(e) fotoanotları için kaydedilen Uv-görünür absorpsiyon spektrumları (b) optiksel yasak enerji aralığının hesaplanmasını gösteren Tauc grafiği.	153
Şekil 138. ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b), ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ -(c), ERGO/ZnO/CdS-(c) ve ERGO/ZnO/CdS/Bi ₂ S ₃ -(e) fotoanotların 325 nm uyarma dalgaboyuna sahip oda sıcaklığında kaydedilen fotolüminesans spektrumları.	154
Şekil 139. ZnO, ERGO/ZnO, ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ , ERGO/ZnO/CdS ve ERGO/ZnO/CdS/ Bi ₂ S ₃ örneklerine ait Nyquist grafiklerin karşılaştırılması.	155
Şekil 140. QDSSC'ler için önemli parametreleri ihtiva eden akım-voltaj ve güç eğrilerinin şematik gösterimi.	156
Şekil 141. (a) Tez kapsamında üretilen FTO-ERGO/ZnO/CdS temelli güneş pili prototipi (b) QDSSC hazırlanması ve fotovoltaiik ölçüm sisteminin şematik gösterimi.	157
Şekil 142. FTO-ERGO/ZnO/CdS tabanlı güneş pilinin, farklı redoks elektrolitlerinde tasarlanmış aygıtların I-V ölçümlerin karşılaştırılması.	159
Şekil 143. FTO-ERGO/ZnO/CdS tabanlı güneş pilinin, Polisülfid içerisine farklı türde destek elektroliti eklenerek alınan I-V ölçümlerin karşılaştırılması.	160

Şekil 144. Hazırlanan FTO-ERGO/ZnO/CdS tabanlı güneş pilinin farklı konsantrasyonlara sahip polisülfid elektrolitleriyle üretilen aygıt verimleri.	161
Şekil 145. Cu ₂ S ve Pt karşıt elektrotlar ile hazırlanmış ve optimize edilmiş polisülfid çözeltisi kullanılarak FTO-ERGO/ZnO/CdS elektrotlarıyla üretilen aygıtların karşılaştırılması.	162
Şekil 146. FTO-ERGO/ZnO/CdS temelli üretilmiş güneş pillinin IPCE karakterizasyonu. .	163
Şekil 147. FTO-ERGO/ZnO/CdTe tabanlı güneş pilinin farklı redoks elektrolitlerinde tasarlanmış aygıtların I-V ölçümlerin karşılaştırılması.....	164
Şekil 148. Farklı karşıt elektrotlar ile hazırlanmış ve optimize edilmiş polisülfid çözeltisi kullanılarak FTO-ERGO/ZnO/CdTe elektrotlarıyla üretilen aygıtların karşılaştırılması.	165
Şekil 149. FTO-ERGO/ZnO/CdTe temelli üretilmiş güneş pillinin IPCE karakterizasyonu.	166
Şekil 150. Farklı elektrolit konsantrasyonları ile hazırlanmış FTO-ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ temelli güneş pillerin I-V ölçümlerinin karşılaştırılması.	167
Şekil 151. ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ temelli üretilmiş güneş pillinin IPCE karakterizasyonu.....	168
Şekil 152. ERGO/ZnO/CdS, ERGO/ZnO/CdTe ve ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanotları ile üretilen güneş pillerinin I-V ölçümlerinin karşılaştırılması.....	169
Şekil 153. ERGO/ZnO/CdS, ERGO/ZnO/CdTe ve ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanotları ile üretilen güneş pillerinin IPCE ölçümlerinin karşılaştırılması.....	170
Şekil 154. ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ , ERGO/ZnO/CdS ve ERGO/ZnO/CdS/Bi ₂ S ₃ fotoanotları ile üretilen güneş pillerinin I-V ölçümlerinin karşılaştırılması.....	171
Şekil 155. ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃ temelli üretilmiş güneş pillinin IPCE ölçümü.....	172

SİMGELER DİZİNİ

A	: Amper
C	: Konsantrasyon
D	: Difüzyon Katsayısı
e	: Elektron
E	: Enerji
E_b	: Bağlanma enerjisi
E_k	: Kinetik enerji
E_{pa}	: Anodik pik potansiyeli
E_{pc}	: Katodik pik potansiyeli
eV	: Elektron volt
I_p	: Pik akımı
K	: Kelvin
M	: Molar
m	: Kütle
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mM	: Milimolar
mV	: Milivolt
n	: Elektron sayısı
nA	: Nanoamper
nm	: Nanometre
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
V	: Volt
β_{1/2}	: Kırınım pikinin yarı pik genişliğinin θ cinsinden açısı değeri
ΔE_p	: Pik potansiyelleri farkı
λ	: Dalga boyu
μA	: Mikroamper
μm	: Mikrometre
v	: Tarama Hızı

GİRİŞ

Küresel ısınma, fosil yakıtların azalması, artan enerji ihtiyacı gibi sorunlar yenilenebilir, ucuz ve temiz enerji kaynakları arayışını zorunlu kılmaktadır. Hidroelektrik ve rüzgâr gücü gibi yenilenebilir enerji kaynakları arasında olan güneş ışığı, alternatif, temiz ve tükenmez bir enerji kaynağı olarak öne çıkmaktadır. Güneş enerjisinin fotovoltaiik (PV) ve fotoelektrokimyasal hücreler (PEC) kullanılarak elektrik enerjisine ve kimyasal enerjiye dönüştürülmesi artan enerji ihtiyacına çözüm olabilecek ve gelecekte öngörülen enerji krizlerinin çözümünde önemli rol oynayacağı düşünülmektedir. Fakat bu amaç doğrultusunda kullanılan güneş hücrelerinin enerji dönüşüm verimliliğinin düşüklüğü ve hücre fabrikasyonunda kullanılan materyallerin üretim maliyetlerinin yüksekliği önemli problemler arasındadır. Bu bağlamda, boya-duyarlı güneş hücreleri (DSSC) ve kuantum parçacık duyarlı güneş pilleri (QDSSC) ileri teknoloji gerektirmeyen hazırlanma kolaylıkları, düşük maliyetleri, kararlı ve bol bulunan malzemelerden üretilibilmeleri ve çok düşük şiddetteki güneş ışınları altında bile çalışılabilmelerinden dolayı son yılların en önemli çalışma konularından birisi haline gelmiştir. QDSSC'ler, ilk olarak 1991'de O'Regan ve Grätzel tarafından rapor edilen DSSC'lerin bir türeği olarak kabul edilebilir. QDSSC'lerde kullanılan kuantum parçacıkların (QD) ön görülen çok yönlü optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çeken bir konu haline gelmiştir. Nanometre boyutundaki yarıiletken QD'lerin en çekici özelliği, kuantum sınırlama etkisi sayesinde QD boyutlarının ayarlanmasıyla kolayca band enerji aralıklarının ayarlanabilmesidir. Bu sayede aynı malzemeden sentezlenmiş farklı nanoboyutlardaki QD'ler kullanılarak güneş spektrumunun büyük bir kısmından yararlanılabilir. Buna ek olarak gelişmiş yüzey/hacim oranı, çoklu eksiton oluşturma ve toplama, büyük dipol momente sahip olmaları, yüksek ekstinksiyon (extinction) katsayısı ve boyalara kıyasla daha fotokararlılıkları gibi üstün özellikler sergilemelerinden dolayı QD'lerin güneş pili tasaramında boya yerine kullanılmasını avantajlı duruma getirmektedir.

QDSSC'lerde daha yüksek verime ulaşılabilmesi için, yeni ve daha yüksek performanslı yarıiletken malzemeler, uygun boyuta ve bileşime sahip QD'lar, etkin redoks elektrolitler, yüksek katalitik etkiye sahip karşıt elektrotlar ve yeni hücre konfigürasyonlarının geliştirilmesi üzerine yapılan araştırmalar gün geçtikçe yoğun bir şekilde artmaktadır. QDSSC'lerin dönüşüm verimini en fazla etkileyen bileşenlerin başında fotoanot olarak kullanılan yarıiletken metal oksit ve onun morfolojik yapısı gelmektedir. QDSSC'lerde önemli bir yere sahip olan fotoanotların hem elektrolit ortamında kararlı olması hem de daha fazla QD'ları

destekleyebilecek büyük yüzey alanına sahip olması istenmektedir. Ayrıca, daha yüksek elektron iletim hızına ve düşük rekombinasyon hızına sahip olması QDSSC'lerin pil performansının gelişmesini sağlayacak diğer etmenlerdir. Bu özelliklere sahip yeni nanoyapılı MeO yapılarının geliştirilmesi, güneş ışınlarının hasat edilmesinde ve fotoanodun elektron iletim hızının artırılmasında oldukça önemli yeni nanoteknolojik yaklaşımlar olarak görülmektedir. Güneş pili sistemlerinde, fotokatalitik reaksiyon boyunca kararlı yapıya sahip olmalarından dolayı fotoanot sentezinde ZnO, TiO₂, WO₃, SrTiO₃, SnO₂, ve BaSnO₃ gibi geniş bant aralıklı yarı iletken MeO'lar sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yarıiletken MeO'lar arasında olan çinko oksit (ZnO), sulu çözeltilerde kimyasal olarak kararlı, temiz, ucuz ve kolay elde edilebilir olmasının yanında, yüksek elektron mobilitesi, iyi bir termal iletkenliği ve UV bölgesindeki yüksek absorbans özelliklerinden dolayı çok ilgi çekmektedir. Ayrıca ZnO 300 K'de ~3,37 eV'luk geniş yasak enerji aralığına ve 60 meV'luk yüksek eksiton bağlanma enerjisine sahip olması güneş pilleri uygulamalarında umut verici MeO'lar arasında yer almaktadır.

ZnO fotoanodunun geniş yüzey alanı maksimum absorblayıcı yüklenmesine dolayısıyla fazla sayıda fotouyarılmış yük taşıyıcıların oluşmasına imkân sağlamakla birlikte, bu yapıların düzensiz biriktirilmesi sonucu oluşan arayüzey kusurları ve iletkenlikteki azalmadan dolayı da elektron iletim hızının düşmesine ve rekombinasyon hızının da artmasına neden olur. Buda beklenen dönüşüm verimlerine ulaşılmasını zorlaştırır. ZnO gibi MeO'ların elektron iletim hızını arttırmak ve rekombinasyonu hızını düşürmek için çok sayıda strateji önerilmiştir. Bunlardan bazıları: (a) yarı iletken olarak farklı bant aralıklarına sahip kompozit metal oksitlerin sentezlenmesi; (b) Substratta dik yönelimli gözenekler oluşturulması; (c) fotojenere elektronları yönlendirmek için tek boyutlu (1D) ve iki boyutlu (2D) nanokompozit gibi yük taşıyıcıların oluşturulmasıdır. Bu yüzden son yıllarda, yakıt hücreleri ve güneş hücreleri gibi yüksek performanslı enerji dönüştürme aygıtlarında grafen (grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (RGO)) temelli MeO nanokompozitler sentezlenmiştir. Bu tür nanokompozitler, diğer materyaller ile karşılaştırıldığında, boyut ve yüzey bağımlı (ör; elektrik, optik, morfolojik ve mekanik) gibi özellikler sergileyerek enerji uygulamalarında tasarlanan cihazların performanlarını önemli şekilde arttırdığı yapılan çalışmalarda bildirilmiştir. Grafen, bal peteği yapısına benzer, sp² karbon bağlarına sahip iki boyutlu tek tabaka özelliklerinin yanı sıra yük taşıyıcılarının mükemmel hareket kabiliyetine, geniş spesifik yüzey alanına, esnek yapıya, yüksek şeffaflığa, iyi elektriksel ve termal iletkenliğe sahip olması nedeniyle, yeni nesil nanokompozit malzeme sentezinde en umut verici malzemelerden biri olarak ortaya çıkmıştır. Literatürde RGO/ZnO sentezlenmesi için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları Sol-Jel sentez, kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD), hidrotermal

sentez ve elektrokimyasal biriktirmedi. Mevcut sentez teknikleri arasında olan elektrokimyasal sentez yöntemi; oksit bazlı elektroniklerin geliştirilmesi ve nanometreden mikrometreye kadar değişen kalınlıkta filmlerin imalatı için çok iyi sonuçlar göstermektedir. Ayrıca oda sıcaklığında istenilen ürünün sentezi mümkündür. Bunların yanı sıra grafen oksit (GO) indirgenmesi için hiçbir toksik ajanlara ve basamaklara gerek kalmadan doğrudan substrat üzerine potansiyel kontrollü indirgenebilir. Bu yüzden elektrokimyasal depozisyon yöntemi nanokompozit film oluşturma teknikleri arasında yer almaktadır.

Bu tez çalışmasının temel amacı; basit, ucuz ve temiz bir yöntem olan elektrokimyasal tekniği kullanarak üstün özelliklere sahip RGO ile saf kristal ZnO nanokompozitlerini birlikte sentezlemek ve QDSSC özelliklerini geliştirerek dönüşüm verimini iyileştirmektir. Bu amaç doğrultusunda, indiyum ve flor katkılı kalay oksit (ITO ve FTO) cam malzemeleri üzerine elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (ERGO) ile ZnO yapıları bir arada sentezlenerek nanokompozit yapıları oluşturulmuştur. Bu sentezdeki hedefimiz uyarılmış fotonların yüzeyde daha fazla saçılmasını ve etkileşimini sağlayacak 3-boyutlu sıra düzenli geniş yüzey yapıları oluşturmak ve bunun sonucunda modifiye edilen QD'lara etkin yüzey alanı sağlayarak güneşten gelen ışınları daha fazla hasat etmektir.

Bu tez kapsamında, Zn^{2+} iyonlarının ve GO süspansiyonunu ihtiva eden çözelti içerisinde elektrokimyasal yöntem kullanılarak, ITO (veya FTO) substrat yüzeyine tek potansiyelde eş zamanlı olarak depozisyon işlemi gerçekleştirilerek elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (ERGO)/ZnO nanokompozitleri hazırlandı. Sentezlenen nanokompozit ERGO/ZnO filmlerinin XRD, XPS, EDS, SEM, Raman, UV-vis, Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EİS) ve fotoelektrokimyasal teknikleri ile yapısal, morfolojik ve optiksel karakterizasyonları yapıldı. ERGO/ZnO nanokompozitlerinin yüzeyi elektrokimyasal ko-depozisyon, sıralı iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon (SILAR) ve atomik tabaka depozisyon (ALD) ile iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyon (ILAR) yöntemlerinin birleşiminden oluşan (ALD-ILAR) gibi farklı yöntemler kullanılarak duyarlaştırıcı QD'lar (QD: CdS, CdTe, Bi_2S_3 ve ikili CdS/CdTe, CdS/ Bi_2S_3) ile modifiye edildi. Hazırlanan fotoanot elektrotlar XRD, XPS, EDS, SEM, UV-vis, EİS ve fotoelektrokimyasal teknikler kullanılarak karakterize edildikten sonra farklı karşıt elektrotlar (Cu_2S , Pt) ve redoks elektrotlitleri (S^{2-}/S_n^{2-} ve I^-/I^{3-}) ile güneş pilleri tasarlandı. Üretilen güneş pillerinin I-V karakterizasyonları ile güç dönüşüm verimleri ölçüldü.

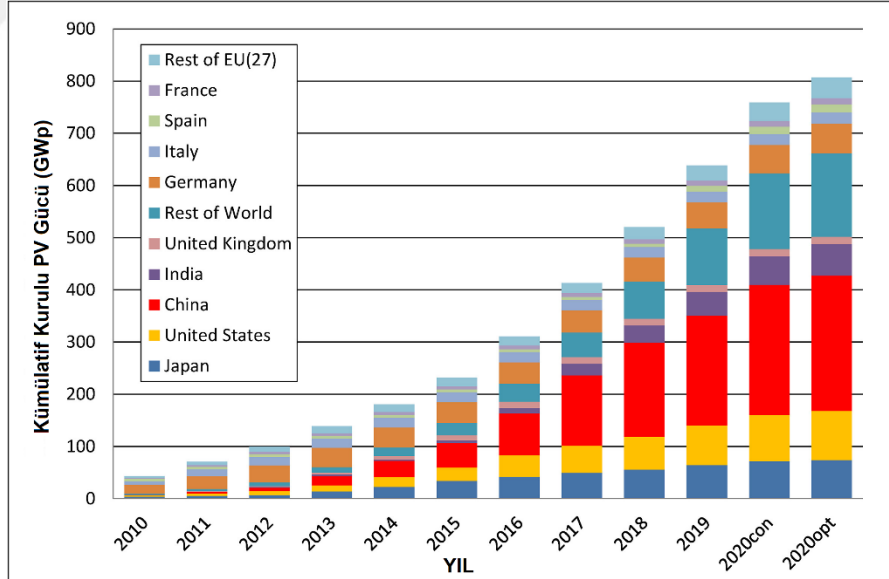
KURAMSAL TEMELLER

Yenilenebilir Enerji

Gelişmekte olan ülkelerin sanayileşmesi ve dünya nüfusunun artmasıyla birlikte fosil yakıtların tüketimi çarpıcı bir şekilde artmaktadır. Günümüzde enerji tüketiminin %80'den fazlası kömür, ham petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Bu aşırı fosil yakıt tüketiminin yalnızca azalan fosil yakıt rezervlerinin oranında bir artışa yol açmadığı, aynı zamanda çevre üzerinde önemli bir olumsuz etkiye sahip olduğu ve bunun da artan sağlık risklerine ve küresel iklim değişikliği tehdidine yol açtığı açık bir şekilde görülmektedir (Dominguez, Carrion & Oggioni, 2020). Bu kaygılar ve artan enerji ihtiyacı sonucunda tüm dünya ülkeleri düşük CO₂ emisyonlu yeni enerji kaynakları arayışına yöneltmiştir. Avrupa'nın düşük karbon ekonomisine yönelik çabaları, 2005 yılında Avrupa Birliği-Emisyon Ticaret Sisteminin (EU-ETS) tanıtılmasıyla başladı. EU-ETS'nin yayınladığı Enerji Yol Haritası 2050'deki raporunda, 1990 yılındaki sera gazı karbon emisyon seviyelerini 2050 yılına kadar %80-%95 seviyelerinde azaltılmasını ve enerji sistemlerinin tamamen karbondan arındırılması hedefleri planlamışlardır (Enerji yol haritası 2050, 2011). Bu hedeflere ulaşmak için kullanılacak alternatif yenilenebilir enerji kaynakları enerji kriziyle mücadele etmek, sosyal ve ekonomik olarak sürdürülebilir kalkınmayı teşvik etmek ve çevre kirliliğini azaltmak için stratejik bir seçim olarak kabul edilmiştir. Yenilenebilir enerji teknolojileri üzerindeki ilgiyi artırmak için son birkaç yılda çok sayıda araştırma çalışması yapılmıştır. Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı (IRENA) raporuna göre (IRENA, 2018), yenilenebilir enerji üretiminden elde edilen elektriğin maliyetini son birkaç yılda kademeli olarak azalttığını bildirmişlerdir. Bu maliyet düşüşü, dünyanın birçok ülkesini ulusal güç sistemlerinde yenilenebilir enerji kaynaklarını benimsemeye teşvik etti. Avrupa İstatistik Ofisi (Eurastat) 2018 yılında sunmuş olduğu raporda; brüt nihai enerji tüketiminde yenilenebilir kaynaklardan elde edilen enerjinin payı 2017 yılında %17,5 iken 2018'de %18,0'a ulaştığını ve 2004 (%8,5) yılındaki ilk mevcut veriler ile karşılaştırıldığında iki katından fazlasına ulaştığını bildirmişlerdir. Yenilenebilir kaynakların payındaki artış, AB iklim ve enerji hedeflerine ulaşmak için esastır. AB, 2030 yılına kadar enerji ihtiyacının en az %32'sini yenilenebilir enerji kaynaklarından ulaşmayı hedeflemektedir (Eurostat, 2020). Yenilenebilir enerji kabul edilen ortak tanımı olarak; kısa süreler içinde kendini yenileyebilen ve tükenmeyen yakıt kaynaklarına dayanan enerjidir (Mohammad, 2019). Bunlar arasında Güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, gel-git

enerjisi, hidroelektrik, biyokütle ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynaklarını çevre dostu olmaları nedeniyle bu anlamda kritik öneme sahiptirler (Majumder *et al.* 2018).

Alternatif yenilebilir enerji kaynaklardan biri olan güneş enerjisi, kolayca kullanılabilir, temiz ve insanlık için mevcut en bol enerji kaynağıdır. Güneş, dünyanın tüm talebinden çok daha fazla olan büyük miktarda (yaklaşık 32×10^{24} jul/yıl) enerji yayar ve yalnızca %0,01'lik kullanımı dünya çapındaki enerji gereksinimlerini karşılayabilir (Liu *et al.* 2016). Bu avantajlar, insan nüfusunun artması ve altyapı genişlemesi nedeniyle güneş enerjisini dünyanın artan elektrik enerjisi talebini karşılamada önemli bir faktör haline getiriyor. Bu bağlamda, güneş enerjisini doğrudan elektriğe dönüştürdükleri için fotovoltaik (PV) teknolojisi ideal adaylardan biri olarak kabul edilmektedir (Choi *et al.* 2019). Güneş enerjisi, şu anda elektrik üretiminde rüzgâr ve hidroelektrikten daha düşük bir orana sahip olmasına rağmen, Eurostat verilerine göre zaman içerisinde en hızlı büyüyen kaynaktır (Eurostat, 2021). 1950'lerde güneş pillerinin geliştirilmesinden bu yana, birçok ülke güneş enerjisi üretimine başvurmuştur. İlk Amerika Birleşik Devleti, Japonya, Almanya ve Çin Halk Cumhuriyeti bugün güneşten elektrik üreten ülkelerin başında gelmektedirler (Jäger-Waldau 2020). Şekil 1'de, bazı ülkelerin güneş enerji kullanımının yıllara göre üstel büyümesini ve kurulu PV güneş enerjisi sistemlerinin kapasitesinde gösterilmektedir.



Şekil 1. Güneş enerjisinin gigawatt cinsinden küresel büyümesi (Jäger-Waldau 2020).

Eurostat'ın 2019 yılında sunduğu bir istatistik raporunda; 2008 yılında güneş enerjisinden elde edilen elektrik sadece 7,4 TWh iken, 2019 yılında 125,7 TWh'ye yükselmiştir (Eurostat, 2019). Bu rapor sonuçları, fotovoltaik sistemlerinin çok hızlı geliştiğinin kanıtı niteliğindedir. Bu gelişmeler ışığında ülkeler ve bilim insanları ARGE ve sanayi çalışmalarını fotovoltaiklere yöneltmiştir.

Fotovoltaik Sistemler

Güneş pilinin kökeni, 1839 yılında Edmond Becquerel'in bir elektrolitik pille deneyler yaparken fotovoltaik etkiyi keşfetmesiyle başladı. O zamandan beri, enerjinin güneş ışığından elektrik veya kimyasal enerjiye dönüştürülmesi üzerine yapılan çalışmalar aralıksız devam etmektedir (Gratzel, 2001). Bu, araştırmacıların genel olarak foton hasadı ve güneş fotovoltaik uygulamaları için uygun farklı malzemeleri keşfettiği dönemin başlangıcıydı. Güneş pilleri çalışmaları 1870'lerde selenyum, germanyum ve diğer yarı iletken malzemeler gibi çeşitli malzemelerin hücreler için aktif malzemeler olarak kullanıldığı öncü çalışmalarla başladı. Bununla birlikte, kısa süre sonra bu tür yarı iletkenler malzemeler yerine silikon kullanılmaya başlanmıştır. Bunun nedeni, silikonun ışıktan bozulmaya karşı daha yüksek direncine ve diğer yarı iletken malzemelere kıyasla daha fazla foton hasat etmesini sağlayan daha düşük bant aralığı enerjisine sahip olmasıdır.

İlk pratik güneş pili, uzay programı projesi için uzun vadeli bir enerji kaynağının gerekli olduğu 1954 yılında ABD'deki Bell laboratuvarları tarafından geliştirildi. O yıl, Chapin bir silikon tek kristal hücre için %6'lık bir güneş dönüşüm verimi bildirdi (Chapin *et al.* 1954). Bu büyük bir başarıydı çünkü bu pil keşfedilmeden önce ticari olarak piyasada, %0,5 verime sahip silikon p-n bağlantı fotoseller ve Maria Telkes'in güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren termoelektrik bağlantılarında rapor edilen %1 dönüşüm verimliliğine sahip piller vardı. Daha sonra 1970'li yıllarda, petrol krizi ve ardından küresel ısınmayla ilgili artan endişeler, solar PV araştırmalarının benzersiz bir ivme kazanmasıyla sonuçlandı. Çok sayıda araştırma grubu, o andan itibaren bu teknolojinin anlaşılması ve geliştirilmesine ilişkin çok sayıda sonuçlar bildirmiştir (Gratzel, 2001). Bu faaliyetler, silikon güneş pillerinin verimliliğinde istikrarlı bir iyileşme ile sonuçlandı, böylece bu, araştırılan ana güneş PV teknolojisi haline geldi. Şekil 2'de Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı'nın (NREL) sunmuş olduğu raporda, Günümüze kadar PV teknolojisinin zamana bağlı olarak dönüşüm veriminin gelişimi gösterilmiştir (NREL, 2021).

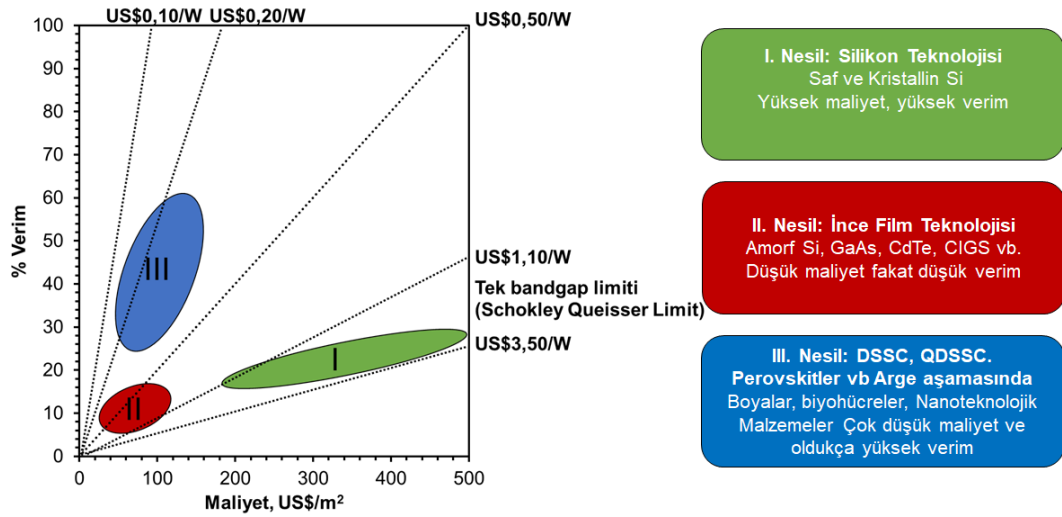
4

Fotovoltaik hücreler kullanılan malzeme ve üretim teknolojilerine göre genelde kronolojik olarak birinci, ikinci ve üçüncü nesil olarak sınıflandırılırlar. Fotovoltaik (PV) pazarının yaklaşık %85'ini oluşturan, yaklaşık 200 µm kalınlığa sahip kristal silikon birinci nesil güneş pilleri olarak isimlendirilir. Tek kristalli Si hücrelerinde güç dönüşüm verimleri günümüz raporlarına göre yaklaşık %25'lik yüksek dönüşüm (PEC) verime sahip olmalarına rağmen son derece saf başlangıç malzemeleri gereksiniminden yüksek üretim maliyeti ve çevre sorunlarına sebep olabilecek üretim teknolojileri Si temelli güneş pillerin çözülmesi gereken problemleri arasındadır (Yoshikawa *et al.* 2017; Kumar *et al.* 2020).

Si bazlı PV'lerin yüksek üretim maliyetlerinden dolayı 1970'lerden sonra ince film PV teknolojilerinin gelişmesine yol açmaktadır (Saga, 2010). Yaygın olarak bakır indiyum galyum diselenid (CIGS), kadmiyum tellür (CdTe), bakır çinko kalay sülfür (CZTS) ve amorf silikon (a-Si) gibi malzemelerin ince filmlerinden üretilen bu ikinci nesil cihazlar daha az malzeme kullanmayı ve maliyet düşürmeyi amaçlayan tek bağlantılı cihazlardır (Sampaio & González, 2017). PV teknolojisinde pazarın %15'ni oluşturan bu ikinci nesil güneş pilleri ilgili yarı iletkenlerden bağımsız olarak, ince film teknolojisi, kullanılan malzeme miktarını en aza indirerek maliyetlerde büyük bir düşüş beklentisi sunar. Birinci nesil güneş pilleri ile karşılaştırıldığında, ikinci nesillerde güneş ışığının absorpsiyonu çok daha yüksektir fakat zayıf yük taşıma, onlar için sınırlayıcı bir faktör olmuştur (Kumar *et al.* 2020). Ek olarak, örneğin CIGS temelli piller için küçük alanlı hücreler %22,8 verimine ulaşırken, ticari olarak temin edilen modüller ise %16,1'lik bir verim sunmaktadır. Hücre ve modül arasındaki bu büyük verimlilik farkı ve seri üretimde meydana gelen indiyum arzı, maliyetin aniden yükselmesine sebep olmaktadır (Ramanujam & Singh, 2017). Tüm bu durumlar, ikinci nesil fotovoltaiklerin ticarileşmesini kısıtlamış ve yeni nesil PV teknolojilerinin araştırılmasına yol açmıştır.

Birinci ve ikinci nesil güneş pillerinin dezavantajlarından kaçınmak için araştırmacılar, üçüncü nesil veya gelişmekte olan fotovoltaikler olarak bilinen yeni nesil güneş pilleri üzerinde çalışmaya başladılar. Yüksek absorpsiyon kapasitesine sahip organik moleküllerden imal edilmiş organik güneş pilleri (Güneş *et al.* 2007), perovskit yapılı hibrit organik-inorganik bileşiklerden oluşan perovskit güneş pilleri (Service, 2014), boya duyarlı güneş hücreleri (DSSC) (O'Regan & Grätzel, 1991) ve kuantum nokta duyarlı güneş pilleri (QDSSCs) üçüncü nesil güneş pilleri olarak sınıflandırılmaktadırlar. Üçüncü nesil güneş pillerinin çıkış amacı, güneş enerjisini daha geniş bir güneş enerjisi bandı üzerinden daha verimli, daha ucuz ve herhangi bir toksisite olmadan, ticari olarak mevcut olan güneş pillerine alternatifler geliştirmektir. Üçüncü nesil teknolojilerin çoğunun temel vaadi, tek eklemlili güneş pillerinin termodinamik Shockley-Queisser limitinin aşılabacağıdır. 1991 yılında, Michael Gratzel boya

duyarlı güneş pillerini (DSSC'ler) tanıttı ve üçüncü nesil güneş pilleri dönemi başladı. Daha sonra, bu güneş pilleri, oldukça düşük maliyetlerle yüksek verim sağlayabildiklerinden, muazzam araştırma çabası ve ilgi gördü. Proses parametreleri değiştirilerek veya modifiye edilerek bu ışığa duyarlı malzemelerin istenen optik ve elektronik özellikleri elde edilebilir (Babar *et al.* 2020). Yarı iletkenle temas eden fazı, bir elektrolit, sıvı, jel veya katı ile değiştirerek bir foto-elektrokimyasal hücre oluşturmak, klasik katı hal bağlantı cihazından tamamen ayrılmayı mümkün kılmıştır. Nanokristal malzemelerin üretimi ve karakterizasyonunda son yıllarda gerçekleşen olağanüstü ilerleme, bu sistemler için yeni fırsatlar açmıştır. Bu iç içe geçmiş mezoskopik yarı iletken ağlarına dayanan cihazlar, geleneksel cihazlarla rekabet edecek düzeyde yüksek dönüşüm verimlilikleri göstermiştir (Grätzel, 2003). Bu cihaz ailesinin temel prensibi, optik absorpsiyon ve yük ayırma işlemlerini, ışık emici malzeme olarak kullanılan duyarlılaştırıcının geniş bant aralığının, nanokristalin yarı iletken ile birleştirilmesidir. Güneş hücre sistemlerinin sınıflandırılması ve verim-maliyet grafiği Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Güneş hücre sistemlerinin sınıflandırılması ve verim-maliyet grafiği (Conibeer, 2007 ve Beard *et al.* 2014).

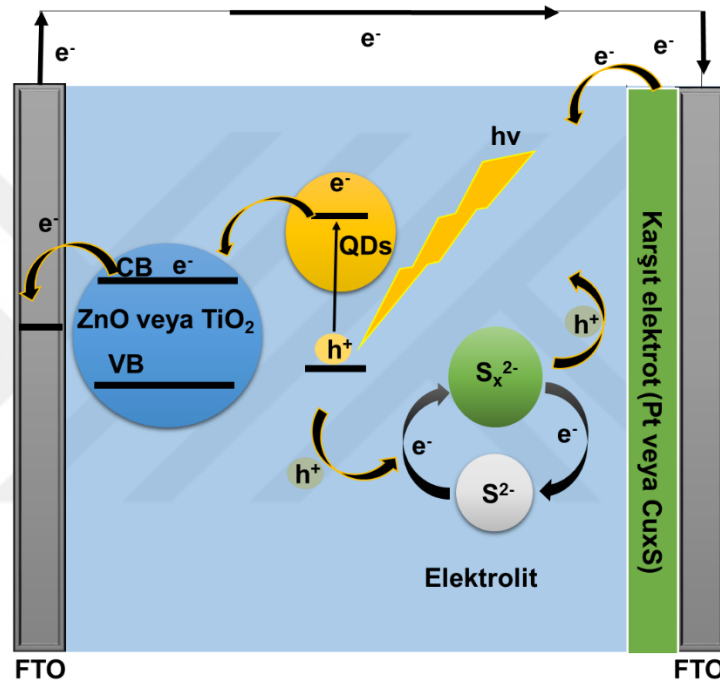
Ekonomik olarak uygulanabilir ve yüksek verimli güneş hücreleri geliştirmek, bilim insanlarını zorunlu olarak araştırmaya sevk etmiştir. Silikon tabanlı fotovoltaiklere göre nispeten düşük maliyetli, çevre dostu ve yüksek verimli bir alternatif olarak, QDSSC son yıllarda büyük ilgi görmekte ve gelecek nesil güneş hücreleri için umut verici bir gelişme olarak gösterilmektedir. QDSSC'ler, ilk kez 1991 yılında Oregon ve Grätzel tarafından boya duyarlı güneş hücre (DSSC'ler) türevleri olarak ifade edilmiştir (Tian *et al.* 2014; Shen *et al.* 2016). Kuantum nokta duyarlı (QD) güneş hücreleri, soğurucu (absorplayıcı) malzeme olarak kullanılan kuantum noktalarının boyutlarını değiştirerek soğurulacak dalga boyunu değiştirmeye imkân tanıyan bir güneş hücresi tasarımıdır (Kamat, 2008). QDSSC'ler ve DSSC'ler arasındaki fark, güneş ışığını toplamak için kullanılan duyarlılaştırıcılardır.

DSSC'lerde metal organik kompleks veya organik boya molekülü iken QDSSC'lerinde inorganik bir yarı iletken malzeme olan QD'lardır (Emin *et al.* 2011). QDSSC'lerdeki, QD'lerin boyutuna bağlı olarak ayarlanabilir yasak enerji bant aralığı (boyut kuantlama özelliği), yüksek ekstinksiyon (emisyon) katsayısı, darbeli iyonizasyon ile tek bir fotonla etkileşmesi sonucu çoklu eksiton üretimi (MEG), su ve oksijene karşı yüksek kararlılık gibi sıradışı optik ve elektriksel (opto elektronik) özelliklere sahiptirler. Bu tür avantajlardan dolayı, organik boyalar yerine foto duyarlı olarak yarı iletken QD'lar yeni nesil güneş hücreleri için umut verici malzeme olarak görülmektedir. Boya duyarlı güneş hücrelerinin yüksek veriminden ilham alınarak geliştirilen CdS, CdSe, CdTe, PbS, PbSe, InP ve InAs gibi nano boyutlu inorganik yarıiletken nanokristaller (kuantum parçacık), eşsiz boyut ve şekle bağlı absorpsiyon özelliklerinden dolayı QD duyarlı güneş hücrelerinin uygulamasında ışık toplayıcı olarak son zamanlarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır (Wang *et al.* 2010). QDSSC'lerin teorik fotovoltaiik dönüşüm verimliliği (PCE), QD'ların MEG etkisi açısından, Shockley-Queisser sınırına göre yarı iletken güneş hücrelerinden (%31) çok daha yüksek değerlere (%42'ye kadar) ulaşabilir (Sero *et al.* 2009; Tian *et al.* 2016).

QDSSC'ler için ilk çalışma Vogel ve arkadaşları tarafından, 1990 yılında mezogözenekli TiO₂ üzerine kadmiyum sülfür (CdS) kuantum noktaları modifiye ederek gerçekleştirilmiştir (Schaller & Klimov, 2004). Bu güneş pillerinin performansını değerlendirmek için üç elektrotlu bir konfigürasyon kullanılmış ve yaklaşık %6 verim kaydedilmiştir (Vogel *et al.* 1990). Ancak, incelenen cihazlar üç elektrot konfigürasyonunda ölçüldüğü için bu verim değeri güç dönüşüm verimliliği olarak kabul edilmemiştir (Hodes, 2012). Günümüzde ise QDSSC'nin rapor edilen en yüksek güç dönüşüm verimliliği %11,91'dir (Du *et al.* 2016). QDSSC'lerin güç dönüşüm verimliliğinin (η) iyileştirilmesi, tüm bilim adamları için her zaman kapsamlı bir araştırma kaynağı olmuştur. Bu yüzden araştırmacılar son yıllarda, QDSSC'lerin verimini arttırmak için duyarlaştırmacı olarak kullanılan QD'lar, yarı iletken fotoanot malzemeler, elektrolit ve karşıt elektrotlar üzerine çok sayıda çalışma yapmaya devam etmektedir (Du *et al.* 2016).

Bir QDSSC'nin çalışma prensibi, bir DSSC'ninkine benzerdir. QDSSC'ler çalışma elektrotu, karşıt elektrodu ve bir elektrolit olmak üzere üç bileşenden oluşur. Çalışma elektrodu olarak TiO₂, ZnO vb. gibi geniş bant aralıklı yarı iletkenlere modifiye edilmiş QD'lerden oluşan ve saydam iletken cam elektrotla bağlanan fotoanottur. Şekil 4'de gösterildiği gibi fotovoltaiik hücrenin aydınlatılmasından sonra, metal oksit elektrotlarına modifiye edilen QD'lar tarafından gelen ışığı (fotonları) absorbe etmektedir. Bu, QD'lar valans (değerlik) bandından iletkenlik bandına bir elektronun uyarılmasına neden olmaktadır. Bu yolla, uyarılmış elektronlar anota

hareket etmektedir. Eksiton olarak adlandırılan, elektrostatik olarak bağlı elektron hol çifti QD/MeO ara yüzeyinde ayrılmaya sebep olmaktadır. Uyarılmış elektronların MeO'de aktarılmasıyla QD'lar oksidasyona uğramaktadır. Daha sonra MeO'de aktarılan elektronlar, dış yük yoluyla karşıt elektrota (katoda) taşınmaktadır. Bu arada oksidasyona uğramış QD'lar, QD duyarlaştırıcısının taban durumunu yeniden üreten redoks çiftlerinden gelen elektronları kabul etmektedir. Sonuç olarak, oksidasyona uğramış QD'lar, indirgendiği yerde karşıt elektroda yayılmaktadır. Bu bir döngünün tamamlanması anlamına gelmektedir. Elde edilen güç, yarıiletken nanokristaller tarafından absorplanan fotondan kaynaklanmaktadır (Emin *et al.* 2011).



Şekil 4. QDSSC'lerin şematik olarak gösterimi ve çalışma prensibi.

QDSSC'ler yapı olarak saydam iletken cam (TCO), yarı iletken metal oksit, duyarlılaştırıcı (QDs), karşıt elektrot ve redoks elektroliti olmak üzere beş temel kısımdan oluşur. Bu tez kapsamında QDSSC fabrikasyonunda TCO olarak flor katkılı kalay oksit ($\text{SnO}_2\text{:F}$; FTO), indiyum kalay oksit (ITO) kullanıldı. Yarı iletken metal oksit olarak; indirgenmiş grafen oksit (GO) tabanlı ZnO nanokompoziti sentezlendi ve CdS, CdTe, Bi_2S_3 , ikili CdS/CdTe ve CdS/ Bi_2S_3 duyarlılaştırıcı QD'lar ile modifiye edilerek fotoanot olarak kullanıldı. Son olarak karşıt elektrot için Cu_2S ve Pt elektrotları ve redoks çifti olarak ise güneş pillerinde sıklıkla kullanılan iyodür/triiyodür (I^-/I_3^-) polisülfid ($\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$) elektrolitleri ile güneş pilleri tasarlandı. Güneş pili fabrikasyonunda kullanılan bu malzemelerin yapı ve özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

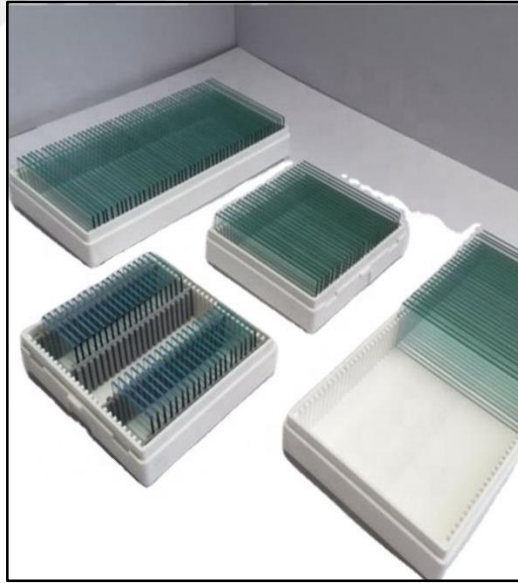
Şeffaf İletken Oksitler (TCO)

Şeffaf iletken oksitler, ince film güneş pilleri için şeffaf kontaklar olarak hareket etmeye çok uygun optik ve elektriksel özelliklere sahiptir. Güneş spektrumunun istenmeyen emilimi olmadan aktif malzemenin altına geçmesine izin veren yüksek optik şeffaflığa ve elektron transfer sürecini kolaylaştıran ve enerji kaybını azaltan düşük elektrik direncine sahiptirler. Bir TCO'nun ön kontak olarak kullanılması için gereken özellikler şunlardır:

- Düşük direnç $<12-8 \Omega \text{ cm}$
- 400-850 nm aralığında yüksek şeffaflık

Güneş pillerinin diğer katmanların işlem sıcaklıklarında iyi stabilite göstermesi gibi özelliklere sahip değildir.

Saf içsel, stokiometrik ve katkısız haldeki şeffaf oksitler, geniş bant aralıklarından dolayı genellikle yalıtkandır. İyi elektriksel iletkenlik istendiğinden, TCO'ların iletkenliğini artırmak için farklı yöntemler kullanılmaktadır. En yaygın yol dopingdir. Bu, elektron konsantrasyonunu artırarak n-tipi iletkenliği artıran oksit içindeki donör safsızlıkları ile değerlik katyonlarının ikame edilmesiyle elde edilir. QDSSC'ler için en yaygın TCO'lar FTO ve ITO'tir (Kalyanasundaram, 2010).

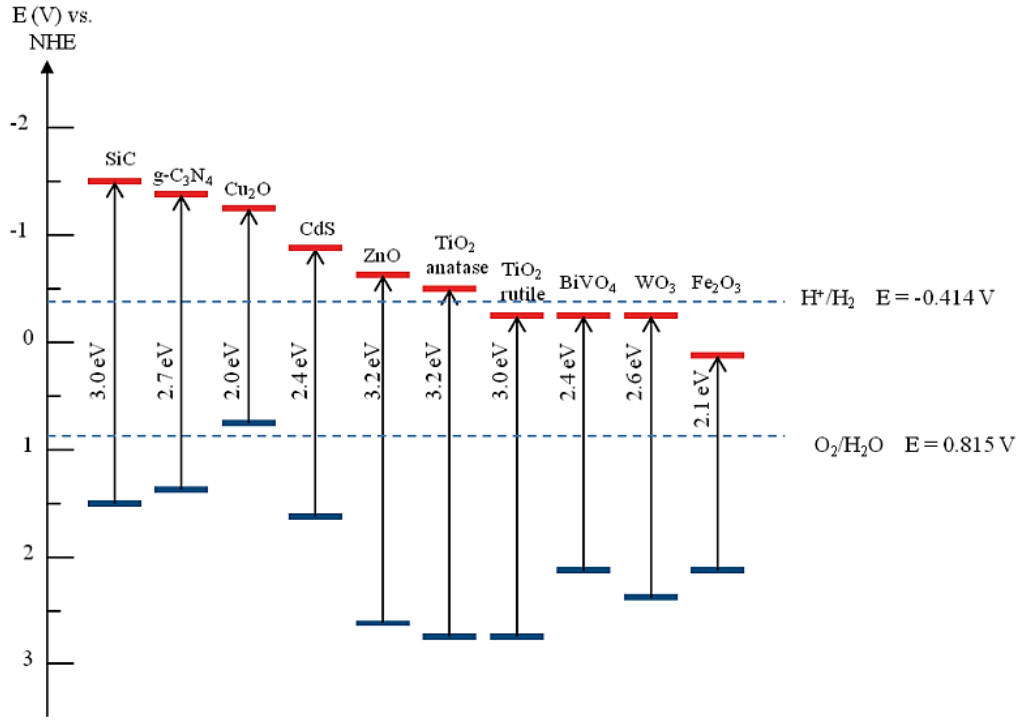


Şekil 5. Şeffaf iletken ITO ve FTO camları.

Yarı İletken Metal Oksit (MeO)

MeO yarı iletkenleri, bollukları ve düşük maliyetli seçenekleri nedeniyle PV uygulaması için büyük potansiyele sahip malzemelerin bir grubudur. Güneş pillerin yüksek performansta çalışmasında ve iyi bir dönüşüm verimi göstermesinde fotoanot olarak kullanılan yarı iletken MeO türleri ve onların morfolojik yapıları etkin rol oynamaktadır. Ayrıca fotoanot malzemesi

olarak kullanılacak MeO'ların hem geniş yasak bant enerji aralığına sahip olmalı hemde elektrolit ortamında kararlı olmalıdır. Bu özelliklerinin yanında kullanılacak MeO'ların güneşten gelen ışınlar ile QD'ların daha fazla etkileşebilmesi için büyük yüzey alanına, daha düşük rekombinasyon hızına, yüksek elektron transfer hızına sahip olması gerekir diyagramı (Mahmood *et al.* 2017). Şekil 6'da güneş pili uygulamaları için potansiyel olarak uygun, farklı özelliklere sahip yarı iletken malzemelerin yasak enerji aralığı gösterilmektedir.



Şekil 6. Bazı yarı iletken malzemelerin bant aralığı ve bant konumu diyagramı (Mahmood *et al.* 2017)

Bu MeO'lar arasında güneş pili uygulamalarında fotoanot malzemesi olarak çinko oksit (ZnO) ve titanium dioksit (TiO₂) metal oksitleri hem geniş band gap aralığına hem de iyi bir kimyasal kararlılığa sahip olmalarından dolayı daha çok tercih edilmektedir. Bu yüzden son yıllarda ZnO ve TiO₂ yapılarının yüzey alanını arttırmak ve güneş pili verimlerini arttırmak için nanopartiküller, nanoteller, nanoçubuklar, nanoküreler, nanoçiçekler, nanoplaka, nanotüpler ve çekirdek-kabuk yapıları gibi büyük yüzey alanına sahip metal oksitler malzemelerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Daha büyük yüzey alanına sahip metal oksitlerin sentezlenmesi, daha fazla fotouyarılmış yük taşıyıcıların biriktirilmesinde, güneş ışınlarının hasat edilmesinde ve fotoanodun elektron iletim hızının artırılmasında oldukça önemli yeni nanoteknolojik yaklaşımlar olarak görülmektedir (Tian & Cao, 2015).

ZnO'nun Özellikleri ve Yapısı

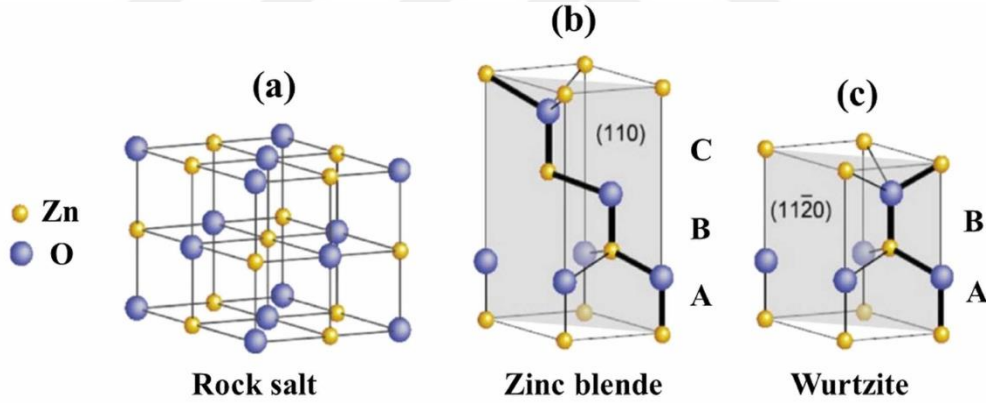
ZnO, TiO₂'ye benzer enerji-bant yapısına ve fiziksel özelliklere sahip olduğundan TiO₂'e iyi bir alternatiftir. ZnO, TiO₂'den 4 kat daha yüksek elektron hareketliliğine ve yüksek eksiton bağlanma enerjisine sahip olması bu da onu güneş spektrumu için uygun bir seçim yapar. Ayrıca ZnO, benzersiz elektronik ve optik özellikler sunan anizotropik yapılar (nanoteller, nanoçubuklar ve nanotüpler gibi) oluşturmak kolaydır (Sakai *et al.* 2013; Zhao *et al.* 2013). Bununla birlikte, ZnO bazlı QDSSC'lerin verimliliği, ZnO'daki yüksek yüzey yükü rekombinasyonundan dolayı TiO₂ bazlı cihazlardan daha düşüktür. Ek olarak, ZnO'nun kimyasal kararlılığı TiO₂'inkinden daha düşüktür (Irannejad *et al.* 2011). Bu tür dezavantajları minimize etmek için ZnO tabanlı güneş pilleri üzerine çalışmalar giderek artmaktadır.

II-VI bileşiklerinin bir temsilcisi olan ZnO, doğrudan geniş bant aralığına ($E_g \approx 3.37$ eV oda sıcaklığında) sahip n-tipi yarı iletken MeO malzemesidir. ZnO, diğer MeO'lar ile karşılaştırıldığında piezoelektrik ve şeffaf iletken özelliklerinin yanı sıra bol miktarda bulunmaları, düşük maliyetleri, çevre dostu olmaları, çok iyi kimyasal stabilitesi, mükemmel elektron hareketliliği ve mükemmel elektro-katalitik aktivite gibi özellikleri nedeniyle optik, optoelektronik, sensörler, enerji ve biyomedikal bilimlerdeki uygulamaları için son yıllarda oldukça fazla tercih edilmektedir (Liu *et al.* 2009). Ayrıca ZnO, diğer yarı iletkenlerden önemli ölçüde daha büyük olan büyük bir eksiton bağlanma enerjisine (60 meV) sahip olmasından dolayı güneş hücresi uygulamalarında TiO₂'den sonra en fazla tercih edilen MeO konumunda olmuştur (Wang, 2004). ZnO'nun fiziksel özellikleri Tablo 1'de ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir.

Tablo 1. Bulk ZnO'nun Fiziksel Özellikleri (Özgür *vd.*, 2005).

Yoğunluk	5,67526 g/cm ³
Molekül ağırlığı	81,389
Nokta grubu	6 mm (Wurtzite)
Oda sıcaklığında kafes sabiti	a = 3,250 Å, c=5,205 Å
Erime noktası	2250 K
Elektron kütlesi	0,28
Hol kütlesi	1,8
Oda sıcaklığında bant aralığı enerjisi	3,37 eV
Eksiton bağlanma enerjisi	60 meV
Özısı	0,125 cal/gm
Termal iletkenlik	0,006 cal/cm/K
573 K'da termoelektrik sabiti	1200 mV/K

ZnO, Şekil 7’de gösterildiği gibi wurtzite (altıgen), çinko-blend (kübik) ve kaya tuzu (kübik) gibi üç fazda kristalleşir. Çevre koşulları altında en kararlı faz hali, her bir Zn katyon atomunun bir tetrahedronun köşelerini oluşturan dört “O” anyon atomu ile bağlandığı wurtzittir. ZnO’nin wurtzite kristal yapısı teorik olarak da bu kristal yapının kaya tuzu ve çinko blend yapılarına kıyasla enerjisel olarak uygun olduğu bulunmuştur. Wurtzite ZnO, $a = b = 3.296 \text{ \AA}$ ve $c = 5.2065 \text{ \AA}$ kafes parametrelerine sahip altıgen bir kristal yapıya (uzay grubu $C4 6v = P63mc$) sahiptir. Yapısı, c eksenini boyunca dönüşümlü olarak istiflenmiş, dörtyüzlü olarak koordine edilmiş O^{2-} ve Zn^{2+} iyonlarından oluşan bir dizi alternatif düzlem olarak tanımlanabilir. ZnO, yüksek basınç ($\sim 100 \text{ kbar}$) koşullarına maruz kaldığında kaya tuzu yapısına faz dönüşümüne uğrar. Wurtzite yapısı için hesaplanan kohezyon enerjisi, kaya tuzu fazından daha büyüktür, bu da wurtzite yapısının ZnO için temel durum yapısı olduğunu doğrular. (Özgür vd. 2005). ZnO, Mohs sertlik ölçeğinde yumuşak bir malzeme olarak kabul edilir. Elastik sabitleri o kadar etkileyici değildir ancak, yüksek erime noktası, yüksek termal kapasite, iletkenlik ve düşük bir termal genleşme katsayısı gibi çok iyi termal özelliklere sahiptir ve bu da onu seramik olarak kullanıma uygun hale getirir (Vaseem, Umar & Hahn 2010).



Şekil 7. ZnO ait (a) Rock salt (kaya tuzu) (b) çinko blende ve (c) wurtzite kristal yapısı (Özgür vd. 2005)

Son yıllarda, farklı şekillerde ZnO nanokristalleri üretmek için; radyo frekanslı magnetron püskürtme (Klaus Ellmer, 2000), moleküler ışın epitaksi (MBE) (Chen *et al.* 1998), darbeli lazer biriktirme (PLD) (Ohtomo & Tsukazaki, 2005), kimyasal buhar biriktirme (CVD) (Zhang *et al.* 2004), elektrokimyasal biriktirme (B. Nişancı, Öznülüer & Demir, 2013) ve sprej piroliz (Mooney, Radding & Annu, 1982) gibi için çeşitli sentez teknikleri geliştirilmiştir. Bu tez kapsamında elektrokimyasal yöntem kullanılarak ZnO sentezi gerçekleştirilmiştir.

Grafen/Grafen Oksit (GO) ve İndirgenmiş Grafen Oksit (RGO)

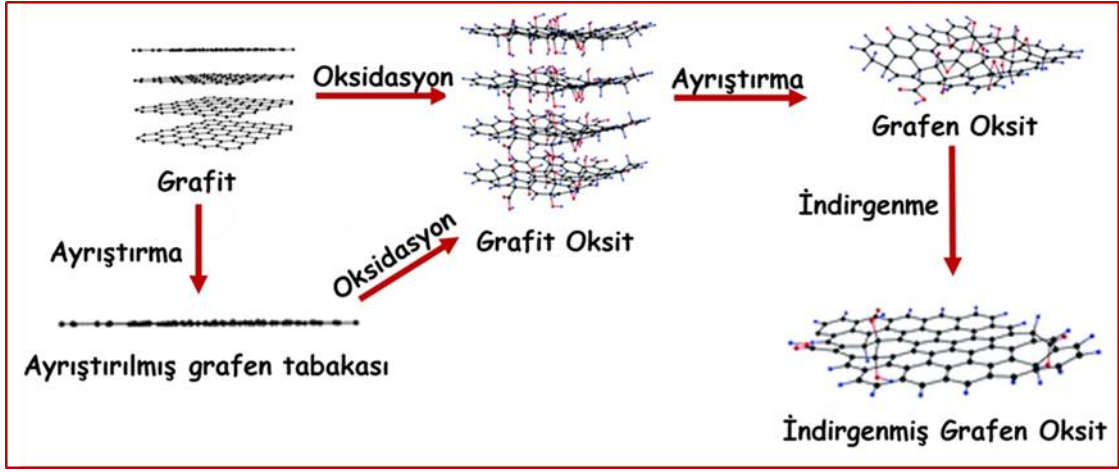
Enerji uygulaması için özel nanoyapılara ve istenen özelliklere sahip yenilikçi malzemeleri keşfetmek yeni bir araştırma alanıdır. Bu amaçla, grafenin geleneksel nanomalzemelere göre ayırt edici avantajları vardır ve verimli enerji cihazları için değerli özelliklerinden yararlanmak için önemli çabalar sarf edilmiştir. Grafen ve karbon nanotüp (CNT) gibi karbon nanomalzemeler, bol olmaları, düşük maliyetleri, iyi elektriksel iletkenlikleri ve yüksek kimyasal kararlılıkları nedeniyle üçüncü nesil güneş pillerinde etkin bir şekilde tercih edilmektedir (Jana, Scheer & Polarz, 2017). Grafen, iki boyutlu bir petek örgüsü içinde düzenlenmiş tek bir atom katmanından oluşan bir karbon allotropudur. İlk olarak 2004 yılında keşfedilen grafen, malzeme mühendisliğinde yükselen bir yıldız olarak ortaya çıktı. 2010 yılında Nobel Ödülü'nü kazanan Geim ve Novoselov, grafen için sonsuz yeni olanaklar açtı ve son zamanlarda dünya çapında grafenle ilgili malzemeleri birçok endüstriye sunmak için birçok çaba sarf edildi. Grafen, yüksek elektriksel iletkenlik (108 S/m), iyi termal iletkenlik (5000 W/mK), yüksek yüzey alanı (2630 m².g⁻¹) ve elektron hareketliliği (250,000 cm²/VS), mükemmel mekanik mukavemet, oda sıcaklığında kuantum hall etkisi, ayarlanabilir bant aralığı ve iyi biyouyumluluk gibi olağanüstü özelliklere sahiptir. Grafen, absorpsiyona (<%2.3), geçirgenliğe (%97.7'nin üzerinde) ve önemsiz yansımaya (<%0.1) sahip, optik olarak son derece şeffaf bir malzemedir (Chen, Feng & Li, 2010; Chowdhury *et al.* 2016) Bu mükemmel özelliklerinden dolayı, grafen, GO ve indirgenmiş grafen oksit (RGO), optoelektronik, enerji dönüşümü, enerji depolama cihazları ve çevresel uygulama alanlarında kullanım için popülerlik kazanmıştır.

Grafen oksit (GO), oksijen, epoksit halkaları (oksijen atomlarını köprüleyen), karbonil (=CO), hidroksil (-OH) ve fenol grupları gibi bir dizi reaktif oksijen fonksiyonel grubuna sahip çekici bir nanomalzemedir. GO özellikleri, fonksiyonel gruplarının miktarı izlenerek ve dolayısıyla gerekli uygulamaya göre elektriksel, mekanik ve termal özellikleri değiştirilerek tamamen kontrol edilebilir (Schniepp *et al.* 2006). GO ilk olarak 1860 yılında Brodie tarafından grafit tozu ile nitrik asit ve potasyum nitrat karışımının etkileştirilmesinden itibaren bilinmesine rağmen, zaman içerisinde farklı kimyasallar kullanılarak yöntem daha basite indirgenmeye çalışılmıştır. Tablo 2'de grafit oksit sentezinde kullanılan çeşitli yöntemler verilmektedir. Grafit oksidasyonu için Brodie ve Staudenmaier, potasyum klorat (KClO₃) ve nitrit asit (HNO₃) kombinasyonlarını kullanırken, Hummers metodunda potasyum permanganat (KMnO₄) ve sülfirik asit (H₂SO₄) kullanılmaktadır (Comptan & Nguyen 2010).

Tablo 2. Grafit Oksidasyonu ile GO Elde Etme Metodları

Metod	Brodie	Staudenmaier	Hummers	Modifiye Hummers
Oksidantlar	HNO ₃ KClO ₃	KClO ₃ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄	NaNO ₃ , H ₂ SO ₄ , KMnO ₄	Ön oksidasyon: K ₂ S ₂ O ₈ , P ₂ O ₅ , H ₂ SO ₄ , Oksidasyon: KMnO ₄ , H ₂ SO ₄
Reaksiyon süresi	3-4 gün	1-2 gün	2 saat	Ön oksidasyon: 6 saat Oksidasyon: 2 saat
C-O oranı	2,16	1,85	2,25	1,3

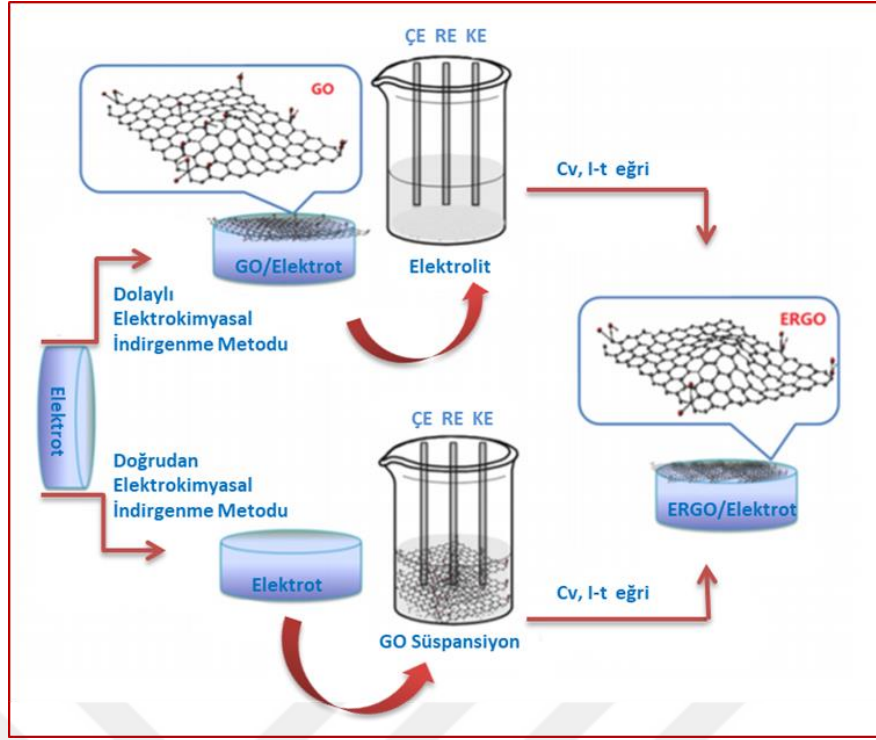
Grafen ve GO, tamamen farklı özelliklere sahip iki yapıdır. Bunlardan biri diğerinin üretimine yol açabilmekte ve aralarında geniş bir yelpazede ara malzeme üretebilme özelliğine sahiptir. Şekil 8’de görüldüğü gibi grafitin oksitlenmesi ile oluşan GO, hekzagonal karbon ağlarından oluşur ve temel düzlemde sp² ve sp³ hibritli karbon atomları, hidroksit ve epoksit gibi fonksiyonel gruplar taşır. Bununla birlikte yapının köşelerinde daha çok karboksil ve karbonil grupları yer almaktadır (Kim *et al.* 2010). RGO, farklı elektronik ve ara yüzey özelliklerine sahip olup grafen oksitin indirgenmesi ile C/O oranı artar. Bu artış grafen oksitin bandgap aralığının küçülmesine neden olarak numunenin iletkenliğinin artmasını sağlar (Glover *et al.* 2011). RGO, grafene benzer elektriksel ve mekanik özelliklere sahiptir ve bu nedenle onları güneş pilleri dahil olmak üzere bir dizi uygulama için çok yönlü hale getirir. Güneş pillerinde grafen malzemesinin kullanımıyla ilgili çalışmaların çoğu, fotoanodu oluşturmak için MeO’in RGO malzemesiyle kaynaşmasını içerir. Güneş pilinin verimliliğindeki artışa atfedilen nedenler arasında, MeO yapısına RGO eklendikten sonra numunenin yüzey alanı artar ve bunun sonucunda daha fazla duyarlaştırıcı (QD veya boya) yüzeye tutunarak güneşten gelen fotonların absorpsiyonunun artmasıyla güneş pili verimini artırır. Arttırılmış performansın diğer nedenleri arasında, fotoanotun gelişmiş gözenekliliği ve yüksek düzeyde iletken RGO malzeme ile MeO arasındaki sinerjik etkilerden dolayı hızlı elektron transferinden kaynaklandığı söylenebilir (Tsai *et al.* 2011; Sun, Gao & Liu 2011). GO’in yapısında bulunan farklı fonksiyonel grupların kimyasal (Bai *et al.* 2011), termal tavlama (Pei & Cheng 2012), fotokimyasal (Jang *et al.* 2012) ve elektrokimyasal yöntemler (Zhang *et al.* 2012) kullanılarak indirgenmesiyle RGO yapıları elde edilebilir.



Şekil 8. Grafitten indirgenmiş grafen oksit (RGO) hazırlanmasının şematik gösterimi (Singh *et al.* 2016)

Elektrokimyasal indirgenme bu yöntemler arasında uygulama açısından daha basit, ekonomik ve çevre dostu bir yöntem olup son zamanlarda yoğun ilgi görmektedir. Uygun oda sıcaklığı ve basınçta, çalışma elektrotuna potansiyel uygulanması ile oksijen içeren fonksiyonel gruplar kontrollü bir şekilde indirgenebilir (Zhang *et al.* 2012). GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi için Şekil 9'da gösterilen iki ayrı teknik uygulanmaktadır (Rao *et al.* 2013). Doğrudan elektrokimyasal indirgeme metodunda, GO tabakaları içeren sulu koloidal süspansiyondan elektrot yüzeyine ince film şeklinde elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (ERGO) sentezlenebilir. Atmosfer şartları altında standart üç elektrotlu bir sistem ile potansiyel kontrollü elektroliz (CPE) yapılarak elektrokimyasal indirgenme gerçekleştirilebilir. Genellikle destek tampon çözeltisi olarak fosfat tamponu, KNO_3 , NaCl veya Na_2SO_4 gibi farklı elektrolitler kullanılabilir. GO'nin elektrokimyasal olarak indirgenmesi; 1,5-12,5 gibi geniş bir pH aralığında, belirli bir zaman periyodunda ve sabit negatif potansiyel altında (-1,2 V) gerçekleştirilebilir (Guo *et al.* 2009).

Dolaylı elektrokimyasal indirgeme metodunda ise, ilk olarak GO ince filmi ITO, camı karbon elektrot (GCE) veya Au gibi iletken substratlar üzerine damlatma, daldırma, spreyle kaplama ve tabaka-tabaka biriktirme gibi çeşitli kendi kendine birikme (self-assembly) teknikleri ile biriktirilebilir ve daha sonra GO'nin elektrokimyasal olarak indirgenmesi sonucu elektrot yüzeyinde ERGO oluşumu sağlanır. Bu yöntemde, doğrudan indirgeme yönteminin aksine asidik ve nötrale yakın pH'da çalışılabilir ve böylece H-iyonları desteği sağlanır (Öztürk Doğan vd. 2013).



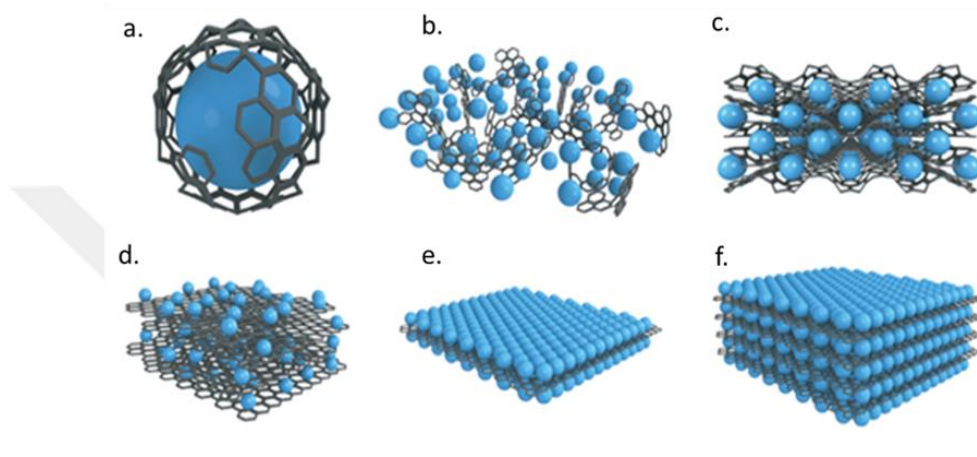
Şekil 9. ERGO'nun elektrokimyasal indirgenme yöntemi ile sentezinin şematik gösterimi (Rao *et al.* 2013).

GO/Metal veya MeO Bazlı Nanokompozitler

GO tabanlı nanokompozitler, büyük ölçekli üretimleri ve sinerjik olarak geliştirilmiş etkileri nedeniyle günümüzde çok fazla araştırılan malzeme olmuştur. Grafeni metal oksit nanoparçacıklarla süslemek için son zamanlarda önemli çabalar rapor edilmiş ve bu çalışmalar sonucunda fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirinden farklı nanometre boyutundaki en az iki maddenin bir araya getirilmesi sonucu oluşan nanokompozitler oldukça dikkat çekmeye başlamıştır (Ghoreishi, Ahmadi & Samadpour, 2013). Bugüne kadar, TiO_2 , ZnO , SnO_2 , MnO_2 , Co_3O_4 , Fe_3O_3 , Fe_2O_3 , NiO ve Cu_2O gibi çeşitli metal oksitler GO ile birlikte sentezlenerek kompozit malzemeler elde edilmiş ve uygulama alanlarındaki performanslara önemli şekilde etki ettiği gözlemlenmiştir (Chen, Feng & Li, 2010). GO tabanlı nanokompozitlerin son yıllarda popüler olmasının sebepleri arasında kuantum boyut etkisi, yüksek elektron transfer hızı, yüksek yüzey/hacim oranı ve rekombinasyon hızının düşmesi gibi avantajlarda gösterilebilir. GO-metal oksit nanokompozitleri, lityum piller, sensörler, güneş pilleri, yakıt hücreleri, fotokataliz ve organik sentez için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Hu *et al.* 2013; Bonaccorso *et al.* 2015)

Grafen/GO temelli kompozit malzemelerin sentezinde grafen; hem diğer bileşenlerin hareket edebileceği bir substrat ortamı hem de fonksiyonel bileşen ortamı sağlar. İletkenlik ve yüzey alanı olarak üstün grafen yapısı sayesinde elde edilen kompozit malzemede yük transferi, redoks reaksiyonu ve mekaniksel dayanıklılık sağlanır. Sentezlenmek istenen grafen/metal

veya GO/metal kompozitlerine ait yapısal modellemeler farklı şekillerde olabilmektedirler (Şekil 10). Metal nanopartiküllerin etrafı grafen tabakası tarafından çevrenirse nanopartikül bu yapı içerisine hapsolür ve böylece kapsül halinde bir şekil alır (Şekil 10a). Grafen ve metal parçacıklarının mekaniksel olarak karıştırılması ile karışım yapılar sentezlenmektedir (Şekil 10b). Metal nanopartikül grafen örgüsü tarafından sarılabilir veya grafen örgüsüne bağlanabilir (Şekil 10c ve Şekil 10d). İki metal katmanının arasında tek bir tabaka grafen örgüsünün yer alması ile de sandviç yapı olarak bilinen yapı elde edilir (Şekil 10e). Bu sandviç yapısının kendi içerisinde tekrar edilmesi ile tabakalı yapılar oluşturulur (Şekil 10f) (Wua *et al.* 2011).



Şekil 10. Grafen/GO tabanlı metal nanokompozitlerin yapısal modellemesi (Mao *et al.* 2018).

Teknolojik alanda kullanılabilir özellikte yüksek kaliteye sahip GO/metal sentezinde; çözelti ortamında indirgeme yöntemi, sol-jel yöntemi, hidrotermal/solvotermal yöntem, kendi kendine birikme yöntemi (self-assembly) ve elektrodpozisyon teknikleri gibi farklı yöntemler uygulanmaktadır.

Grafen-metal veya GO/metal kompozitlerinin sentezi için en avantajlı yöntemlerden biri elektrokimyasal depozisyon metodudur. Bu yöntem basit, hızlı, ekonomik ve çevre dostu olduğu için araştırmacıların dikkatini çekmektedir. İletken elektrotlar üzerine dönüşümlü voltametri ya da ortak elektrodpozisyon metodu kullanılarak grafen tabanlı metal hibrit filmler sentezlenebilir. Ayrıca depozisyon süresine bağlı olarak film kalınlığı kontrol edilebilir. GO ve metal iyonlarını içeren uygun sulu çözeltilerde grafen oksitin ve metal iyonların doğrudan elektrokimyasal indirgenmesi ile hem GO'in hem de metal nanoyapıların (veya nanopartiküllerin) katodik şartlar altında birlikte depozisyonu sağlanmaktadır. Grafen tabakaları arasına katılan metal nanopartikülleri grafen tabakalarının biraya gelerek tekrar grafitik yapıya gitmesini engellerken aynı zamanda kompozit filmin iletkenliğini de arttırırlar (Xie *et al.* 2014; Ren *et al.* 2015).

Kuantum Parçacıklar (QDs)

QD'ler bir eksitonun Bohr yarıçapı ile karşılaştırılabilir bir boyuta sahip son derece küçük yarı iletken nanokristallerdir ve QDSSC'nin önemli bir parçasıdır. Gelen ışığın hasat verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için, yüksek bir absorpsiyon katsayısına ve uygun bant aralığı enerjisine sahip olmalıdır. QDSSC'lerde uygulanan QD'lerin enerji seviyeleri, hassaslaştırılmış geniş bant aralıklı yarı iletkenlerinkilerle eşleşmelidir (Tian & Cao, 2012). Son yıllarda, nanomalzemeler, daha yüksek verimli güneş pillerinin geliştirilmesine olanak sağladıklarından, özellikle yarı iletken nanoparçacıklarda kuantizasyon etkisi gibi boyuta bağlı özelliklerden yararlanılabildiği için yaygın bir ilgi kazanmıştır. Eşsiz boyutları nedeniyle bağımlı optik ve elektronik özellikler, özellikle ayarlanabilir optik absorpsiyonları, QD'ler güneş pili uygulamaları için kullanışlıdır. QD'ler fotovoltaipler, ışık yayan diyotlar, biyolojik görüntüleme için floresan etiketler vb. gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır (Zheng, Gao & Ying, 2007). QDSSC'lerde genellikle duyarlaştırıcı olarak Ag_2S , Bi_2S_3 , CdS , CdSe , CdTe , CuInS_2 , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, InAs , In_2S_3 , InP , PbS , PbSe , Si , grafen ve benzeri malzemeler hassaslaştırıcı olarak sıkça kullanılmıştır. Bu hassaslaştırıcılar arasında, Cd kalkojenitleri QD'ler, görünür ışık altında kararsız olabilseler bile, QDSSC'lerde nispeten yüksek kararlılıkları nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Bunlara ek olarak, absorbe edilen ışığın dalga boyu aralığını genişletmesi için CdS/CdSe , CdS/CdTe , CdSe/CdTe , CdS/PbS , CdS/CdSe/PbS gibi iki veya üç tip QD'ler tabakalı halde birlikte sentezlenmiştir (Bhambhani, 2017).

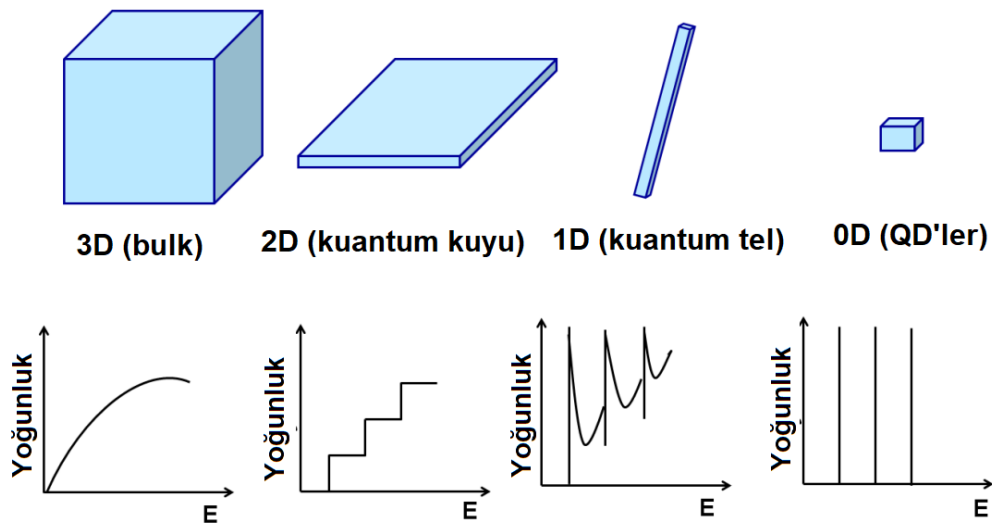
Yarı iletken QD'ler, kolloidal sentez (Rajh, 1993), plazma sentezi (Mangolini, 2005), kimyasal banyo biriktirme (CBD) (Zhang *et al.* 2012), mikrodalga yolu sentezi (He, 2008), spin kaplayıcı yöntemi (Thambidurai, 2009) ve ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon reaksiyonu (SILAR) (Pan *et al.* 2012) yöntemi gibi farklı yöntemlerle sentezlenebilir. Bu tekniklerin yanı sıra elektro-depozisyon tekniği ile QD'lerin elektrokimyasal biriktirilmesi gerçekleştirilmiştir (Erdoğan & Demir, 2011; Şişman & Demir, 2011; Erdoğan & Demir, 2010; Alanyalıoğlu *vd.* 2009; Erdoğan & Demir, 2009; Erdoğan *vd.* 2009; Şişman *vd.* 2007; Öznülür *vd.* 2006; Nişancı & Demir, 2012). QD'lerde Kuantum sınırlama, boyut etkisi ve çoklu eksiton etkisi (MEG), QDSSC'lerin güç dönüşüm verimliliğini arttıran önemli parametreler arasında gösterilmiştir.

QD'ler için Kuantum Sınırlamanın Etkisi

Son yıllarda nanofabrikasyon teknolojilerindeki ilerlemeler, belirli uygulamalar için sentezlenmiş yeni özelliklere sahip yarı iletken sentezi ile kolaylaşmıştır. Çoğu yarı iletken için, bir eksitonun Bohr yarıçapı 1~10 nm aralığındadır. Bazı yarı iletken QD'larda Bohr yarıçapı küçükken (Si için 4,2 nm, CdS için 3,1 nm, CdSe için 6,1 nm ve ZnO için 2,2 nm) bazı yarı iletkenler için çok büyüktür (PbS için 20.4 nm, PbSe için 46 nm ve InSb için 67.5 nm). Boyut

etkisi nedeniyle, QD'lerdeki elektronların davranışı, 'kuantum sınırlama etkisi' olarak adlandırılan karşılık gelen yığın malzemedeki davranıştan farklıdır (Baskoutas & Terzis, 2006). Kuantum sınırlama etkisi nedeniyle, QD'nin bant aralığı enerjisi (E_g) parçacık boyutunun azalmasıyla artar. E_g , $E_g \propto 1/r^2$ ile açıklanabilir ve buradaki r , QD'nin yarıçapıdır. E_g 'nin artması, QD tarafından absorplamak için daha fazla enerjiye ihtiyaç duyulacağı anlamına gelir (Moreels *et al.* 2009). Böylece QD'nin optik absorpsiyon dalga boyları aralığı, QD'nin boyutu kontrol edilerek ayarlanabilir. Ayarlanabilir E_g 'li QD'lerin böyle bir özelliği sahip olması onları tam renkli ekranlar için ışık yayan diyotlarda (LED'ler) ve istenen dalga boylarında optik absorpsiyon üretimi için QDSSC'lerde önemli çalışma konusu haline getirmiştir. Dolayısıyla kuantum sınırlama etkisi, QDSSC'lerin fabrikasyonu için gerekli koşuldur. Fotoelektrot (MeO) film üzerinde daha fazla QD biriktirmek için daha küçük boyutlarda QD'ler tercih edilir. Ayrıca, daha küçük boyutlardaki QD'ler, bulk QD'lere göre elektronlarını MeO'lere daha hızlı bir şekilde aktarabilirler (Shibu *et al.* 2013).

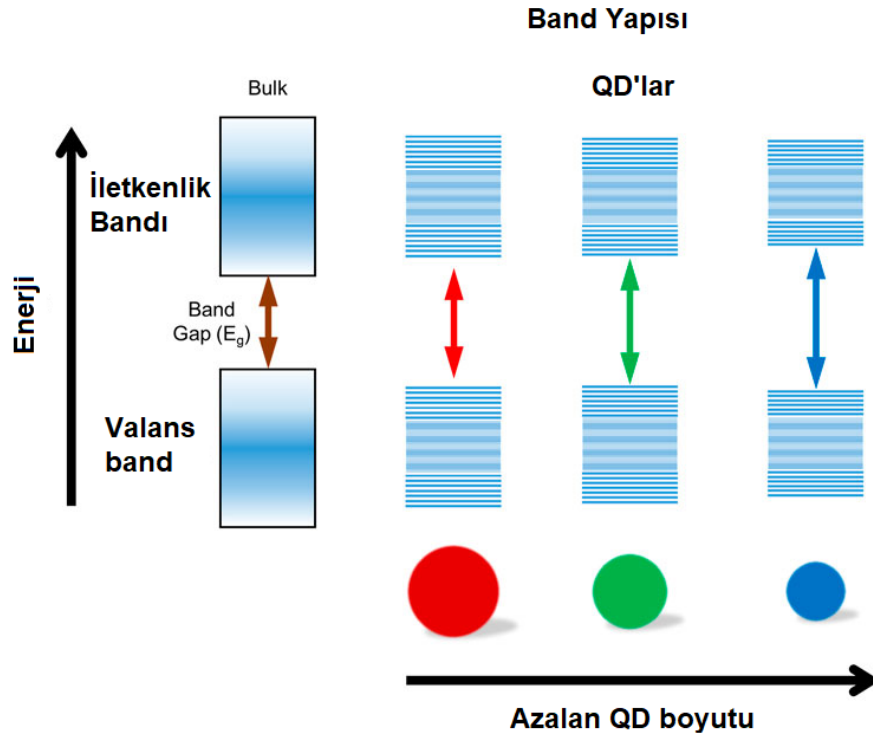
Kuantum sınırlama, eksiton yarıçapının altına indirgenmiş uzaysal boyut olarak bilinir. Yük taşıyıcılar uzaysal olarak sınırlandırılır ve enerji bantları bir molekülünki gibi ayrı enerji seviyelerine bölünür. Bulk (yığın) malzemenin enerjisi üç boyutlu uzayda sürekli. Sistem yığından QD'ye dönüştürüldüğünde, durumların yoğunluğu (DOS) kademeli olarak azalacaktır. Bu DOS sınırlaması Şekil 11'de gösterilmektedir. Bulk malzemelerde yük taşıyıcıları serbest halde bulunurken, kuantum kuyularında iki boyutta, kuantum tellerinde bir boyutta sınırlandırılır ve son olarak QD'lerde ise yük taşıyıcıları üç yönde de sınırlandırılmıştır (Şekil 2.11) (Nozik *et al.* 2010).



Şekil 11. Yığından QD'lere kadar malzemelerin enerji durumlarının yoğunluğu (Nozik *et al.* 2010).

Boyut Etkisi

QDSSC'lerde duyarlılaştırıcı olarak QD'leri kullanmanın en büyük avantajı, QD'lerin optik özelliklerinin bir özelliği olan boyuta bağlı bant aralığıdır. QD'lerin boyutunu değiştirerek, güneş spektrumundaki ışık toplama enerjisi kontrol edilebilir (Kamat, 2008). Boyut bağımlılığı, QD tarafından sergilenen kuantum hapsedme etkisinden kaynaklanmaktadır. Kuantum hapsi etkisi, QD çözümü, parçacık boyutundaki değişime karşılık gelen farklı bir renk gösterdiğinde ortaya çıkar. Boyuttaki bu değişiklik, farklı bir ışık absorpsiyon bandını etkiler. QD parçacıklarının boyutu yeterince küçük olduğunda, QD'lerin etkin bant aralığı enerjisi genişler. Ardından, bant aralığı boyunca uyarımlarla ilgili olarak optik absorpsiyonlar ve emisyonlar daha yüksek enerjilere doğru kayar. QD'ların boyutlarını kontrol ederek güneşten gelen ışınları daha fazla hasat etme imkanı sağlar ve bu sayede QDSSC'lerin verimini önemli bir şekilde arttırmaya yardımcı olur. Kuantum boyutu etkileri, daha önceden Dr. Gorer ve diğerleri (1993) tarafından CdSe filmleri üzerine yaptığı çalışmada incelemiştir. Bu çalışmada CdSe filmlerinin kristal boyutu azaldıkça optik spektrumlarının maviye kaymasını gözlemledi. Ayrıca, görünür bölgedeki daha büyük parçacıklar tarafından foton absorpsiyonu, daha küçük parçacıklardan daha önemli olmasına rağmen, elektronlar, daha küçük boyutlu QD'lerin aksine, TiO_2 'ye etkili bir şekilde yerleşmediğini küçük boyutlu QD'lerin daha iyi olduğunu bildirmiştir (Gorer *et al.* 1994). Şekil 12, boyut kontrolü ile enerji seviyelerinin modülasyonunu göstermektedir.

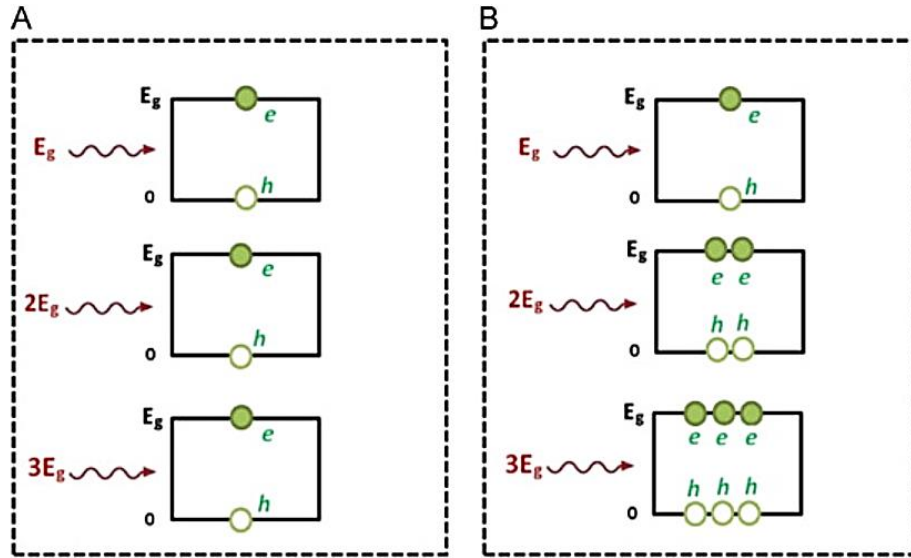


Şekil 12. QD'lerde boyuta bağlı enerji seviyesi hizalamalarının şeması (Miao & Cho, 2021)

Çoklu Eksiton Etkisi (MEG)

Fotovoltaik malzemelerin doğası göz önüne alındığında, ışık soğuran malzemeler, gelen fotonlardan yalnızca belirli miktarda enerjiyi absorplayacaktır. Geleneksel güneş pillerinde hücre dönüşüm verimliliğini sınırlayan büyük bir problem, yarı iletken bant aralığının üzerindeki fazla enerjiye sahip gelen fotonun, elektron-fonon saçılması ve ardından fonon emisyonu ile daha düşük duruma taşıyıcı değişimi nedeniyle ısı yoluyla kaybolmasıdır (Ginger *et al.* 1994). Bu kaybı azaltmak için ana yaklaşım, tek bir foton tarafından üretilen eksitonların sayısının enerji dönüşümü ile sınırlandırıldığı MEG'dir. QD'lerde MEG, absorblanan fotonlardaki fazla enerjiyi kullanarak QDSSC'lerin güç dönüşüm verimliliğini arttırmanın başka bir yolu olarak kabul edildi. MEG etkisi, bir foton uyarımının yalnızca tek bir eksiton üretebildiği geleneksel durumun aksine, iki veya daha fazla elektron-delik çiftinin (eksitonlar) bir foton uyarımı tarafından üretilmesidir. MEG etkisi göz önüne alındığında, QDSSC'nin teorik güç dönüştürme verimliliğinin, geleneksel tek eklemlili güneş pilleri için Shockley-Queisser verimlilik sınırı olan %31'den daha yüksek olan %42 kadar yüksek olduğu tahmin edilmiştir (Nozik, 2010).

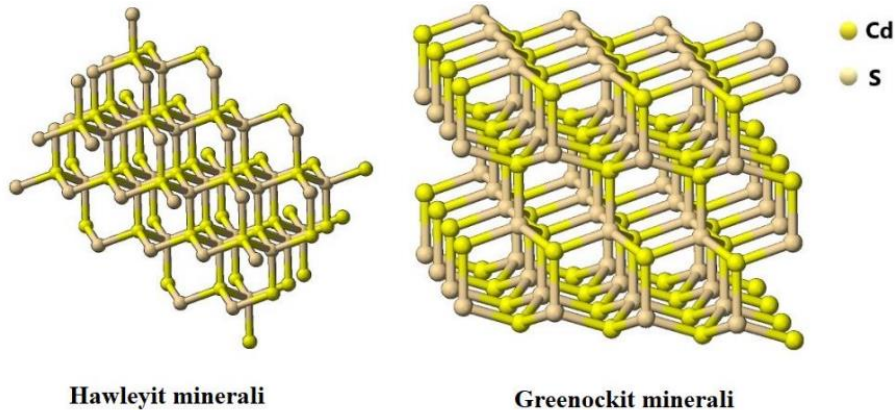
Geleneksel durumda, fotonun enerjisinden bağımsız olarak bir foton uyarımı ile yalnızca bir elektron deliği çifti üretirken, QDSSC durumunda, gelen fotonun enerjisi E_g , $2E_g$ veya $3E_g$ ise, o zaman bir, iki veya üç elektron deliği çifti üretir, çünkü MEG, QD'lerde gerçekleşir. Şekil 13'deki şemada gösterildiği gibi, Aydınlatma üzerine, bir elektron yüksek enerjili fotonlar tarafından QD'lerin valans bandından iletkenlik bandına uyarılır ve bir elektron-delik çifti (eksiton) üretilir. Fotonların uyarma enerjisi, QD'nin bant aralığının en az iki katı kadar yüksekse, fazla kinetik enerji, darbe iyonizasyonu yoluyla valans band'dan başka bir elektronu uyarmak için kullanılabilir. Sonuç olarak, bir fotonun çarpılmasıyla iki eksiton üretilir. Kuantum verimliliği bu nedenle %100'ü aşabilir (Nozik, 2010). Semonin (2011) MEG etkisi üzerine yapmış olduğunu deneysel çalışmada, ZnO ince film üzerine yerleştirilmiş bir PbSe QD tabakasına dayalı bir p-n eklemlili güneş pili üzerinde 400 nm'nin altındaki dalga boylarında %100'den büyük bir harici kuantum veriminin gösterilmesiyle bu konseptin uygulanabilirliğini kanıtlamıştır. Bu nedenle, yüksek enerjili fotonların çoklu eksitonlar oluşturmak veya termalleştirmeden önce sıcak elektronları yakalamak için kullanılması, QDSC'nin operasyonel verimliliğini artırabilir (Kamat, 2013).



Şekil 13. (a) Geleneksel güneş pili ve (b) Çoklu eksiton üretimi (Kamat, 2013).

CdS QD'nin Özellikleri ve Yapısı

Kadmiyum sülfür (CdS), en önemli II-VI ikili grup n-tipi yarı iletkenlerden biridir. İnce film transistörler, diyotlar, fotodirençler, fosforlar ve fotovoltaik cihazlar gibi optik ve fotoelektrik uygulamalar için uygun özelliklere sahiptir ve bu da onu özellikle QDSSC'lerde duyarlaştırıcı olarak uygun malzeme yapar (Pawar *et al.* 2011). CdS, üstün görünür ışık absorpsiyonu, iyi optik geçirgenlik, yüksek absorpsiyon katsayıları, yüksek elektron afinitesi, düşük direnç ve kolay ohmik temas ile sonuçlanan 2.2-2.6 eV'lik bir doğrudan bant aralığına sahiptir. Ek olarak, iyi kimyasal kararlılığı, düşük maliyetli bir biriktirme tekniği, elektriksel kısa devreyi önlemek için iyi tekdüzelik, 10^{16} carriers/cm³'den fazla iletkenlik ve görünür bölge spektralde yüksek şeffaflık nedeniyle heterojunction güneş pilleri için pencere katmanı olarak kullanılır (Wiberg & Holleman 2001). Şekil 14'de gösterildiği gibi CdS QD'ı altıgen wurtzite (greenockit) ve kübik (hawleyit) çinko karışımının iki ortak kristal fazına sahiptir. Toplu wurtzite yapısı, normal koşullar altında (atmosfer basıncı ve oda sıcaklığı gibi) var olan termodinamik olarak kararlı bir fazdır (Wells 1984).

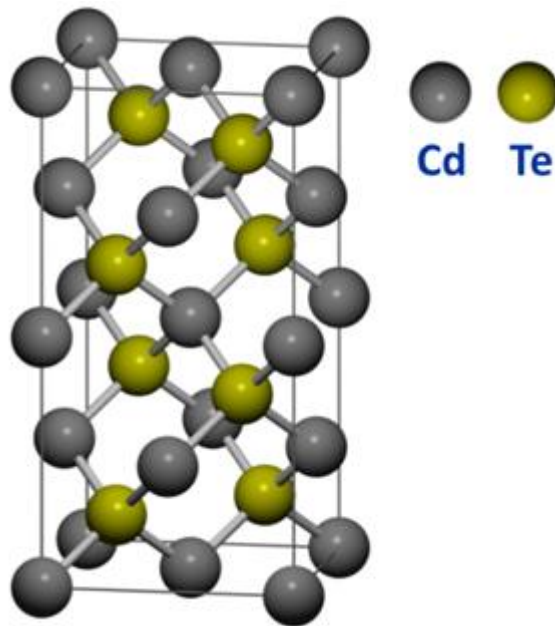


Şekil 14. CdS'ün kristal formlarına ait yapılar (Wells 1984).

CdS QD'ler, kadmiyum iyonları kaynağı olarak ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ veya CdO) ve sülfid iyonları kaynağı (tiyosülfat, tiyoasetamid soydum sülfid veya tiyoüre) olarak farklı malzemeler kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. CdS QD'leri, kimyasal buhar biriktirme (Uda *et al.* 2003), termal buharlaştırma (Huang *et al.* 2015), radyo frekans sıçratma (Kim *et al.* 2015), vakum buharlaştırma (He *et al.* 2005), kimyasal püskürtme (İbrahim *vd.* 2014), elektrodepozisyon (Şişman *vd.* 2007), kimyasal banyo depolama (Yücel *vd.* 2014) ve ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) (Yücel *vd.* 2016), gibi birçok yöntemle sentezlenmiştir.

CdTe QD'nin Özellikleri ve Yapısı

Kadmiyum tellür (CdTe) ince film tabanlı PV cihazları, sensörler, nano cihazlar, güneş pilleri ve diğer elektronik cihazlar gibi PV yapılarında kullanım için uygun malzemelerden biridir. Spesifik avantajları nedeniyle PV enerji dönüşümü alanında birincil adaylardan biridir CdTe 1.45eV'lik bir bant aralığına sahip ve 104 cm^{-1} yüksek absorpsiyon katsayısına sahip direkt bant aralığı malzemesidir (Mattousi *et al.* 2000). Bu, gelen radyasyonun yaklaşık %99'unu emmek için yalnızca birkaç mikrometre ($\sim 2 \mu\text{m}$) malzemenin yeterli olduğu anlamına gelir (Hadrach *et al.* 2009). Teorik hesaplamaya göre, 1,00 - 2,00 eV bant aralığı enerjisine sahip yarı iletkenlerin, optimum bant aralığı değeri 1,40 eV ile güneş enerjisi dönüşümü için uygun olduğunu göstermektedir (Jaegermann *et al.* 2009). CdTe 'ün atomik yapısı Şekil 15'de gösterilmektedir.



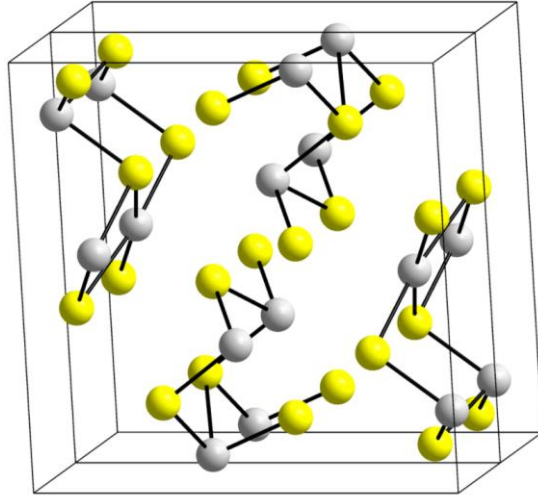
Şekil 15. CdTe 'nin kristal formuna iat atomik yapısı (Premaratne, 2003).

Biriktirme sırasında kullanılan yöntem ve koşullara bağlı olarak, CdTe filmi hem kadmiyum hem de tellür boşlukları ile kendi kendine katkılı olarak büyütülebilir. Kadmiyum

boşlukları filmin p tipi iletkenlik göstermesine neden olurken, tellür boşlukları filmin n tipi iletkenlik göstermesine neden olur. Çok kristalli CdTe filmlerini biriktirmek için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. En yaygın biriktirme yöntemleri püskürtme (Compaan vd, 2004), elektrodepozisyon (Duffy *et al.* 2000; Sisman & Demir, 2011), metal-organik kimyasal buhar biriktirme (Rohatgi *et al.* 1996) ve yakın aralıklı süblimasyon (CSS) (Chu & Chu, 1992).

Bi₂S₃ QD'nin Özellikleri ve Yapısı

Bizmut sülfür (Bi₂S₃), zayıf Bi-S bağları ile birleştirilen katmanlı bir yapıya sahip toksik olmayan yarı iletken malzemesidir. Bi₂S₃ bileşik yarı iletkeni dar bant boşluklu enerji malzemeleri arasında, yüksek absorpsiyon katsayısına (10⁴ cm⁻¹) sahip dar bant boşluk enerjisine (~1.3-1.7 eV) sahip önemli malzemeler arasında yer almaktadır. Bu bant aralığı enerjisi, görünür güneş enerjisi spektrumunda yer alır, bu da güneş enerjisi soğurucu için optimal boşluğa (1.4 eV) çok yakın olduğu ve ~ 10⁵ cm⁻¹'lik ($\lambda = 600$ nm'de) yüksek bir soğurma katsayısına sahip olduğu için güneş enerjisi dönüşüm cihazları için faydalı olmasını sağlar (Zdanowicz *et al.* 2005). Bi₂S₃ mükemmel bir görünür aktif yarı iletken olmasına rağmen, düşük bant boşluk enerjisi nedeniyle elektron hol rekombinasyonu çok daha hızlıdır. Bu nedenle Bi₂S₃, farklı enerji seviye sistemine sahip heteroyapılı yarı iletken malzemeler birlikte sentezlenerek rekombinasyon hızını azaltabilmesinin yanısıra güneşten gelen ışınları daha fazla hasat ederek fotodönüşüm verimliliğini artırabilir. Bu mükemmel özellikler Bi₂S₃'ü fotoelektrokimyasal hücrelerde, hidrojen algılama ve biyomolekül tespiti, sensörlerin, IR spektroskopisinin ve fotodiyot dizilerinin üretimi için önemli bir aday yapmaktadır (Panmand *et al.* 2010). Ayrıca, Bi ve S iyonları için kaynak malzemeleri boldur ve bu nedenle düşük maliyetle kolayca temin edilebilmesi önemli avantajlarından. Bi₂S₃, Sb₂S₃ stibnite ile aynı atomik yapıya sahiptir. Bizmut atomları, her ikisi de 7 koordinatlı Bizmut atomuna sahip, 4'ü yakın bir düzlemsel dikdörtgende ve üç tane daha uzak olan ve düzensiz bir 7-koordinasyon grubu oluşturan iki farklı yapıdan oluşmaktadır (Premaratne, 2003).

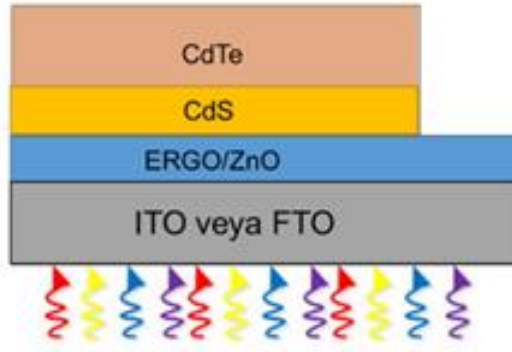


Şekil 16. Bi₂S₃'ün kristal formuna ait atomik yapısı (Premaratne, 2003)

Bi₂S₃ ince filmleri kimyasal banyo biriktirme (Mane, Sankapal & Lokhande, 1999), sprey piroliz (Medles *et al.* 2006), çözelti-gaz arayüz teknikleri (Yesugade *et al.* 1995), solvotermal (Shahbazi *et al.* 2020), hidrotermal (Ge *et al.* 2012), SILAR (Liv *et al.* 2020) ve elektrodpozisyon (Öznülür & Demir, 2002; Guo *et al.* 2019) gibi farklı yöntemler kullanılarak sentez işlemi gerçekleştirilmiştir.

CdS/CdTe İkili Duyarlastırıcı QD'lerin Özellikleri ve Yapısı

CdS/CdTe temelli QDSSC'lerin %20'nin üzerinde beklenen verimliliği ile güneş pili sistemleri için en umut verici cihazlar arasında gösterilmektedir. CdTe/CdS güneş pilindeki CdS filmi, pencere katmanı olarak adlandırılır. Ayrıca n-tipi olduğu için p-tipi CdTe ile bir p-n bağlantısının oluşmasını sağlar. CdS'ün 2.42 eV'lik bir enerji boşluğuna sahip olması güneş spektrumunun görünür kısmında çoğunlukla şeffaftır ve bu sayede güneş ışığının CdTe tabakasına nüfuz etmesine izin vererek fotovoltaiik etkiye yol açar (Gessert *et al.* 2013). CdTe ve CdS arasındaki %10'luk kafes uyumsuzluğuna rağmen, oluşturulan hetero-eklem yapısı mükemmel bir elektriksel davranışa sahiptir ve üretilen güneş pillerinde 0.77'lik yüksek bir doldurma faktörüne (FF) yol açar (Wu, 2004). Bu nedenle, bu yapı çeşitli dünya lideri şirketler tarafından tercih edilmektedir. Örneğin First Solar Şirketi, 2011'in başında 1.5 GW olan CdS/CdTe güneş pillerinin üretim kapasitesini 2012 sonunda yaklaşık 3 GW'a iki katına çıkarmak için bir proje başlattı (Leone, 2011). Ayrıca Calyxo şirketi, 2008 yılında kapasitesini 25 MWp'ye çıkardı ve 2011 yılında 110 MWp kapasiteli ikinci üretim hattını bitirmeyi planlıyor (Neuman, 2010). Şekil 17'de standart CdS/CdTe ince film güneş pilinin tasarımını gösterilmektedir.



Şekil 17. CdS/CdTe tabanlı güneş pilinin fabrikasyonun şematik gösterimi (Ojo & Dharmadasa, 2016)

1972'den beri, CdS/CdTe güneş pili cihazlarının geliştirilmesi, dönüşüm verimliliğinde kayda değer bir gelişmeye tanık oldu. Bonnet ve Rabenhorst ~%6 verimliliğe sahip ilk laboratuvar CdS/CdTe hücresini geliştirdi (Bonnet & Rabenhorst, 1971). Birçok araştırmacı dönüşüm verimliliğine odaklandı ve farklı biriktirme teknikleri tanıtarak ve zaman zaman CdS ve CdTe'ün polikristalin katmanlarını değiştirerek bunu %6'dan %16.5'a çıkardı. Ancak bunlar yine de teorik değerin çok altındadır. Şu anda CdS/CdTe ince film güneş pillerini daha rekabetçi hale getirmek için çeşitli zorluklar vardır: (1) CdTe katmanlarındaki kusur merkezlerinde ve CdS ile CdTe arasındaki arayüzde elektron-delik çiftlerinin yeniden birleşmesi nedeniyle kısa azınlık taşıyıcı ömrü , (2) şeffaf iletken oksit (TCO) ve CdS pencere katmanlarının yetersiz şeffaflığı, (3) CdTe katmanları ve arka kontaktlar arasında iyi omik temasın olmaması ve (4) p-tipi CdTe filmlerin kararlı bir şekilde doping olasılığı. Son yıllarda ortaya çıkan teknikler, esas olarak yukarıdaki ilk üç zorluğa odaklanmıştır (Sinha, Lilhare & Khare, 2019).

CdS/CdTe ince filmleri; kimyasal banyo biriktirme (CBD) (Khare, 2010), metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) (Spalatu *et al.* 2015), termal buharlaştırma (Kumarasinghe *et al.* 2017), moleküler ışın epitaksi (MBE) (Sivanantha *et al.* 1983), SILAR (Ashitha, Priya & Raov, 2021) vb. gibi birçok teknik kullanılarak sentezlenebilmektedir.

Karşı Elektrot

Karşı elektrot, QDSSC'nin performansında önemli bir rol oynar. Elektronları harici devreden elektrolite aktarır ve elektrolit/CE arayüzünde oksitlenmiş elektrolitlerin indirgeme reaksiyonunu katalize eder. Üstün bir elektrokatalitik performans elde etmek için, karşı elektrotlar yüksek elektriksel iletkenliğe, mükemmel elektrokatalitik aktiviteye ve büyük stabiliteye sahip olmalıdır (Wang & Tihan, 2016). QDSSC'lerde karşı elektrotlar için en yaygın malzeme, iyodür/triiyodür elektrolitinin indirgenmesi için iyi elektrokatalitik yeteneği nedeniyle Pt'dir. Fakat Pt karşı elektrodu polisülfid elektrolit ile kullanıldığında, elde edilen

güneş pilinin performansı zayıftır çünkü kükürt atomları Pt yüzeyine kolayca adsorbe edilir. Bu nedenle, polisüfit elektroliti ile kullanılan Pt karşıt elektrotların iletkenliği düşer ve sonuç olarak QDSSC'nin güç dönüşüm verimliliğini düşürür (Ye *et al.* 2014). Karşıt elektrot malzemesinin elektrolit rejenerasyonuna yönelik katalitik aktivitesi ve iletkenliği, CE ve elektrolit arayüzü arasında elektronların taşınması nedeniyle aşırı potansiyeli ve enerji kaybını belirler ve tüm fotovoltaiik parametreler üzerinde önemli ölçüde kritik etkiye sahiptir. Bugüne kadar metal sülfürler, iletken polimerler, karbon malzemeler, metal oksit heteroyapıları ve asil metaller CE malzemeleri olarak araştırılmıştır (Hwang & Yong, 2015). Bunların arasında Cu_xS ($x=1-2$) tercih edilir ve polisüfit elektrolitine karşı artan katalitik aktivite nedeniyle en çok kullanılan CE malzemesidir. Bu Cu_xS karşıt elektrotların QDSSC'ler de stabilite için mükemmel bir malzeme olduğu yapılan çalışmalar ile gösterilmiştir (Hessein *et al.* 2017).

Elektrolit

Redoks elektrolitleri, QDSSC'lerin hem verimliliğini hem de stabilitesini önemli ölçüde etkiler. Oksitlenmiş QD'lerin rejenerasyonu için karşı elektrotlar ve fotoanotlar arasında yükleri aktaran bir ortamdır (Wu *et al.* 2015). İdeal elektrolit çok düşük viskoziteye, ihmal edilebilir buhar basıncına, yüksek kaynama noktasına ve yüksek dielektrik özelliklere sahip olmalıdır (Kalyanasundaram, 2010). Ayrıca görünür bölgede önemli bir absorpsiyon göstermemeli, hücre bileşenlerine karşı inert olmalı ve QD'lerin desorpsiyonuna veya bozulmasına neden olmamalıdır (Su *et al.* 2015). QDSSC'lerde kullanılan elektrolitten biri olan, I^- ve I_2 'nin uygun organik çözücüler içinde diğer katkı maddeleri ile karıştırılmasıyla hazırlanan iyodür/triiyodür (I^-/I_2) elektrolittir. Kadmiyum kalkojenit QD bazlı güneş pilleri, fotoanodik çözünme ve kadmiyum iyodür oluşumu nedeniyle iyodür/triiyodür elektrolitinde kararsızdır. Her ne kadar QD'leri koruyucu katmanlarla kaplayarak ağartmadan korumak için birkaç çalışma önerilmiş olsa da, hücrenin genel güç dönüştürme verimliliği oldukça düşük kalmıştır, bu da QDSSC'nin performansını ve uzun vadeli stabilitesini geliştirmek için uygun alternatif elektrolitlerin gerekli olduğunu gösterir (Shalom *et al.* 2009).

Bu nedenle, QDSSC'lerde genellikle bir polisülfid (S^{2-}/S_n^{2-}) redoks çifti sulu çözelti elektroliti kullanılır, çünkü kadmiyum kalkojenitleri QD'leri karşılık gelen QDSSC'lerin iyi performansıyla stabilize edebilmektedir. Yine de polisülfid elektroliti kullanarak tasarlanan QDSSC'lerin Voc'si genellikle düşüktür. Bu dezavantaj nispeten yüksek redoks potansiyeline sahip olmasından kaynaklanır. Bu nedenle, QDSSC'lerin verimini ve stabilitesini arttırmak için farklı konstrasyonlarda ve farklı katkı maddeleri eklenerek polisülfid elektroliti ile ilgili optimizasyon çalışmaları yapılmaktadır (Li *et al.* 2011).

KAYNAK ÖZETİ

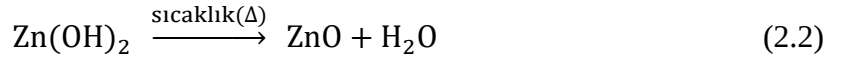
ZnO'nun Elektrokimyasal Yöntemle Sentezlenmesi

Geçtiğimiz yıllar boyunca, çeşitli morfoloji ve boyutta ZnO'nun sentezi için; sol-jel, kimyasal buhar biriktirme, hidrotermal ve elektrokimyasal yöntemler gibi birçok yöntem geliştirilmiştir. Elektrokimya bu yöntemler arasında uygulama açısından daha basit, ekonomik ve çevre dostu olmasının yanı sıra büyük ölçekli biriktirme ve elde edilen filmlerin morfolojik kontrol olasılığı gibi çeşitli avantajlara sahiptir. ZnO'nun elektrokimyasal indirgenmesi ilk olarak 1996 yılında İzaki ve Omi (1996) tarafından gerçekleştirildi. Bu çalışmada, ZnO'nun sentezi için Zn^{2+} iyonları ve OH^- kaynağı içeren sulu çözeltileri kullanarak ilk önce $Zn(OH)_2$ 'in elektro-indirgemesi yapılmış daha sonra dehidrasyonla ZnO yapıları elde edilmiştir (Skompska & Zarębska, 2014).

ZnO'nun elektrodpozisyonu, bir oksijen öncüsünün OH^- ye indirgenmesine ve ardından şemada 2.1'de gösterildiği gibi OH^- iyonlarının Zn^{2+} iyonlarıyla ile girdiği reaksiyona dayanır:



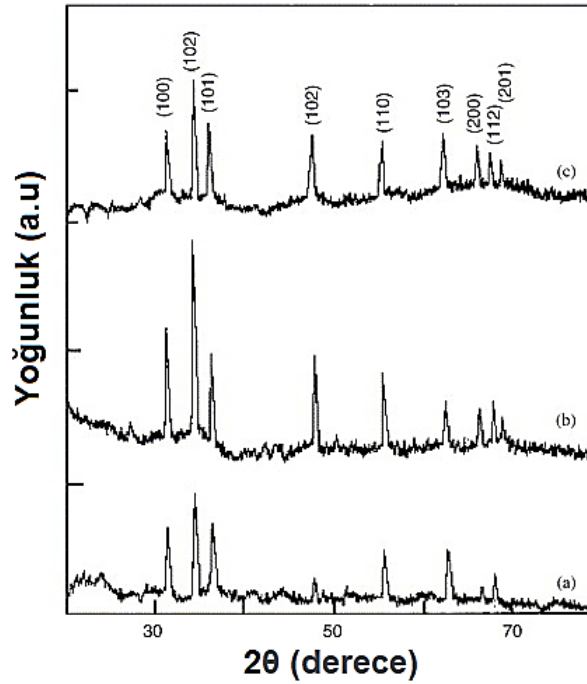
Bu tersinir reaksiyonda oluşan $Zn(OH)_2$, yüksek sıcaklıkta suyun dehidratasyonu sonucu ZnO dönüştürülür:



Genel olarak, bu biriktirme yönteminde, bir öncü olarak çinko nitrat çözeltileri çözeltileri kullanılır. Çinko nitrat kullanmanın en önemli avantajlarından biri, sulu çözelti içinde oldukça çözünür olmasıdır

Mahalingam (2005), üç elektrotlu bir elektro-depozisyon yöntemini kullanarak $pH=5\pm0.1$ 'lik değerinde tamponlanmış 0,1 M $Zn(NO_3)_2$ ortamında FTO substratlar üzerinde farklı potansiyellerde (-0,8, -1,0 ve -1,2, SCE karşı) ZnO ince filmlerini sentezlemişlerdir. Çeşitli potansiyellerde biriktirilen ZnO filmlerinin X-ışını difraktogramları Şekil 18'de gösterilmektedir. ZnO filmlerinin hazırlanması için çinko nitrat konsantrasyonu ve biriktirme sıcaklığı sırasıyla 0,1 M ve 80°C olarak ayarlanmıştır. XRD'de birkaç pikin ortaya çıkması, filmlerin doğada polikristal olduğunu ve yapının altıgen (ASTM 5-0664) olarak tanımlandığını ortaya koymaktadır. Küçük çizgi genişliğine sahip en yoğun pik, XRD'deki (002) düzlemine karşılık gelir ve bu da daha büyük bir tanecik boyutuna sahip iyi bir kristalleşme durumunu gösterir. Substratlara dik olan (002) yönü (c-ekseni) boyunca güçlü tercihli oryantasyon, genellikle gaz fazından diğer biriktirme yöntemleri ile biriktirilen ZnO filmleri için kanıtlanan

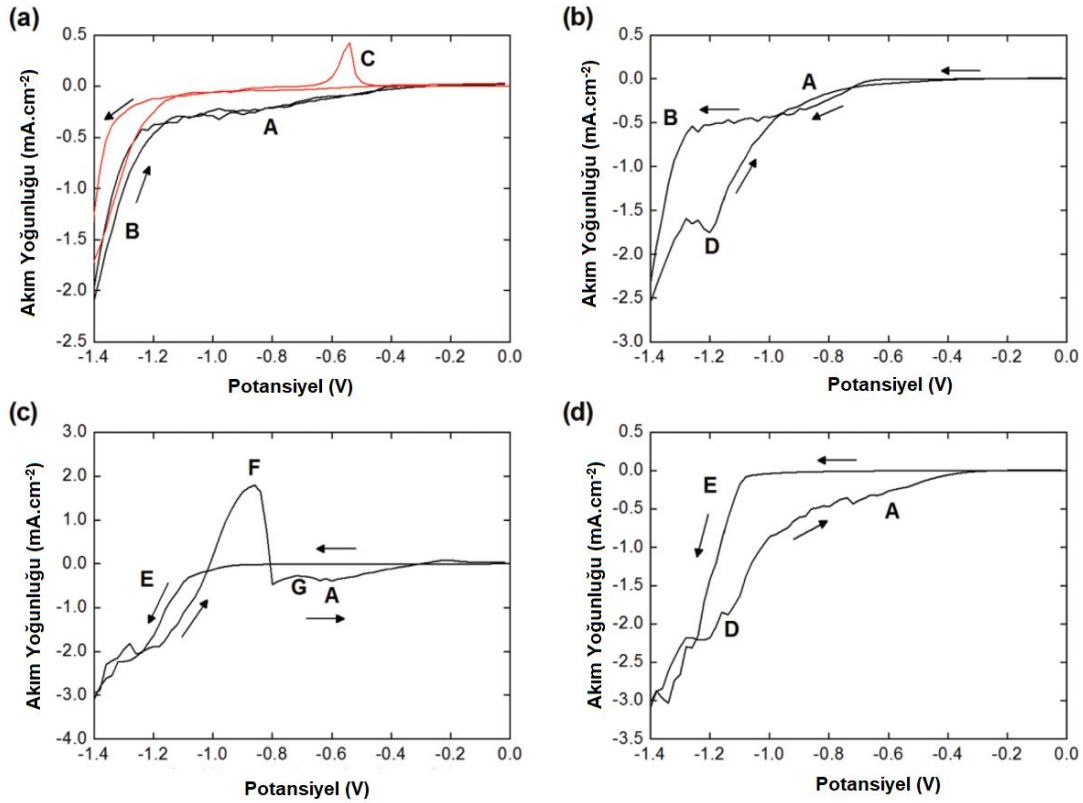
büyüme alışkanlığı ile tutarlıdır. (002) düzleminin şiddeti, bir katodik potansiyel -1,0 V (SCE karşı) ile biriktirilen filmler için maksimum iken, diğer iki potansiyel için (-0,8 ve -1,1 V'e karşı SCE), (002) düzleminin şiddeti azalır. Oda sıcaklığında, ZnO film tabakasının amorf veya mikrokristal olduğunu belirten kırınım pikleri yoktur (gösterilmemiştir). Sıcaklık arttığında kristallenme durumunun iyileştirilmesi, daha büyük tanecikleri gösteren pik genişliğinin azaltılması ile gerçekleşir. Bu çalışmalar, iyi kristalize ZnO filmlerini sentezlemek için optimum birikim potansiyeli ve banyo sıcaklığının sırasıyla -1,1 V SCE karşı ve 80°C olduğunu göstermektedir (Mahalingam *et al.* 2005).



Şekil 18. Çeşitli katodik potansiyellerde (a) -0,8V (SCE), (b) -1,0 V (SCE), (c) -1,2 V (SCE) hazırlanan ZnO filmlerinin X-ışını kırınım modelleri (Mahalingama *et al.* 2005).

Cruickshank (2011) yüksek kristalli ZnO nanoyapılarının çinko nitrat ve çözünmüş oksijen içeren sulu çözeltilerden doğrudan bakır ftalosiyanın ve pentasen ince filmleri ile kaplı ITO (CuPc/ITO) üzerine elektrodpozisyonu gerçekleştirmişlerdir. ZnO biriktirme için yarı iletken moleküler ince filmlerin elektrokimyasal davranışını anlamak için, başlangıçta çinko yokluğunda ve varlığında oksijen ve nitrat indirgemelerini incelemek için döngüsel voltometri (CV) tekniği kullanılarak CuPc/ITO elektrotlarında araştırma deneyleri yapıldı (Şekil 19). 0,1 M KCl çözeltisinde sadece oksijen bulunduğunda, oksijenin indirgenmesine karşılık gelen -0,40 ile -1,25 V arasında geniş bir katodik dalga gözlemlenir (Şekil 19a, A). Daha negatif potansiyellerde katodik akımdaki keskin artış, oksijen yokluğunda kaydedilen döngüsel CV eğrisi ile karşılaştırıldığında hidrojen gelişiminin başlangıcına atfedilir (Şekil 19b, B). NO_3^- iyonları çözeltiye dahil edildiğinde, ilk katodik taramada sadece oksijenin elektro-indirgenmesi gözlemlenir ve bu reaksiyonun başlangıcı -0,60 V'a kaydırılır (Şekil 19b, A);

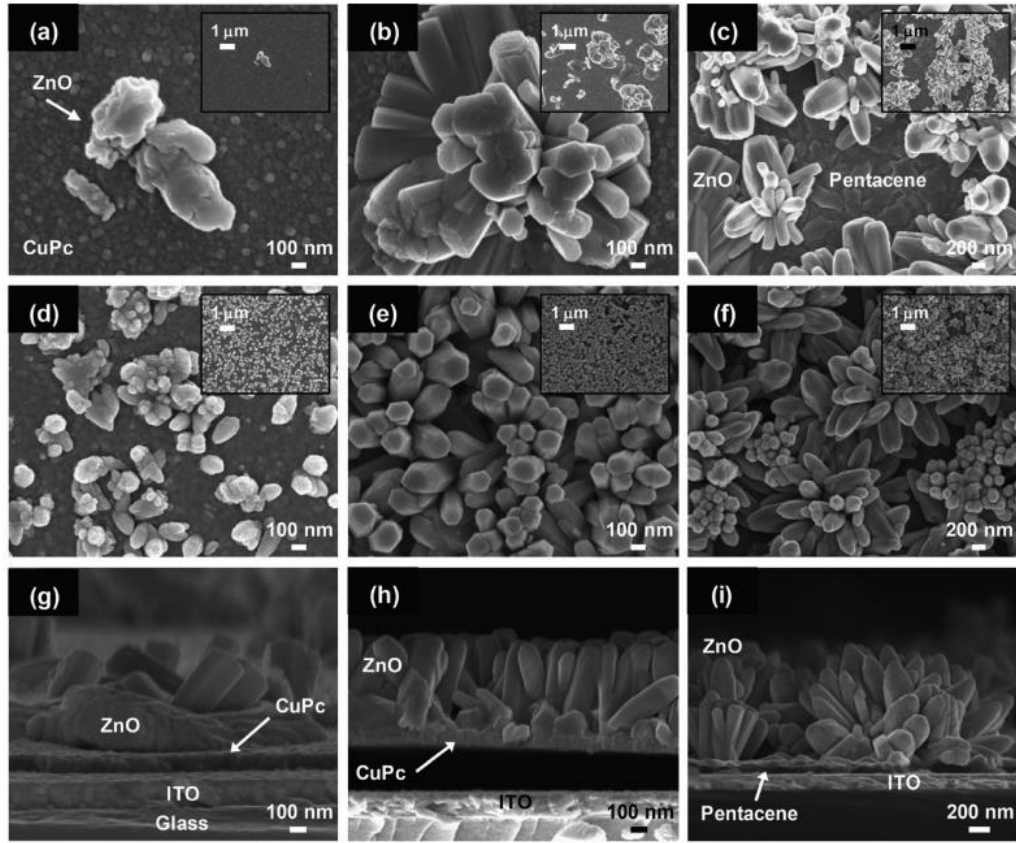
bununla birlikte, CuPc/ITO elektrotunun -1,40 V'luk daha düşük bir potansiyel sınırına kadar taranması, anodik taramada daha büyük akımlar ölçüldüğünden ve artık -1,20 V'ta nitrat indirgemesine karşılık gelen bir katodik tepe gözlemlendiğinden, organik tabakayı elektrokimyasal olarak aktive ediyor gibi görünmektedir (Şekil 19b, D). Şekil 19c-d, 0.1 M KCl destekleyici elektrolit içeren oksijenli 5 mM ZnCl₂ ve Zn(NO₃)₃ çözeltilerinde CuPc/ITO elektrotlarında elde edilen döngüsel CV eğrilerini göstermektedir. -1.10'dan -1.40 V'a, katodik akım keskin bir şekilde artar ve elektrot yüzeyinde metalik çinko birikmesine yol açar (Şekil 19c-d, E), bu daha sonra polarizasyon eğrisi tersine çevrildiğinde ve daha az negatif potansiyelle doğru tarandığında ZnO oluşturmak üzere oksitlenir. Bu CV çalışmasından, CuPc ince filmler üzerine ZnO birikimi için potansiyel pencerenin -0,40 ile -1,10 V arasında olduğu belirlenmiştir (Cruickshank *et al.* 2011).



Şekil 19. CuPc/ITO'da kaydedilen döngüsel polarizasyon eğrileri: (a) O₂(g) ile doymuş 0.1 M KCl (siyah düz çizgiler) ve Ar(g) (kırmızı düz çizgiler); (b) 0.1 M KNO₃, (c) 5 mM ZnCl₂ ve (d) O₂(g) ile doyurulmuş 5 mM Zn(NO₃)₂. Taramalar (c) ve (d) için destekleyici elektrolit 0.1 M KCl idi. Tüm voltamogramlar, 80 °C'lik bir çözelti sıcaklığında ve 10 mV s⁻¹'lik bir tarama hızında (v) kaydedildi (Cruickshank *et al.* 2011).

CuPc ve pentasen kaplı elektrotlar için sırasıyla -0.80 ve -0.90 V uygulanan potansiyellerde tek adımlı elektroliz ile biriktirilen ZnO için, ilk çekirdeklenme aşamaları sırasında yüzeyde geniş çıplak substrat alanlarıyla ayrılmış sadece birkaç parçacık oluşur (Şekil 20a). Bu düşük çekirdeklenme yoğunluğu, uygulanan bu potansiyellerde moleküler filmlerin elektrokimyasal olarak etkinleştirilmemesi ve oksijen ile NO₃⁻ iyonlarının

elektroindirgenmesinin kinetik olarak yavaş olması nedeniyle oluşur. 30 dakikalık biriktirme süresinden sonra, ortaya çıkan ZnO filmleri, geniş bir çubuk çapı dağılımına sahip olan ve yüzey üzerinde homojen olmayan bir şekilde dağılmış ZnO nanoçubuk kümelerinden oluşur (Şekil 20b, c ve g). Ayrıca, ITO substratlarından CuPc filmlerinin delaminasyonunun, bu koşullar altında ZnO'nun birikmediği alanlarda meydana geldiği de not edilir. Buna karşılık, CuPc ve pentasen filmlerini sırasıyla 15 ve 10 s için -1,35 V'de ön işleme tabi tutmak için iki aşamalı bir elektroliz yönteminin kullanılması, ZnO film büyümesinden önce moleküler ince filmleri nitrat ve oksijen indirgemesi için elektrokimyasal olarak aktive eder. Yüksek yoğunluklu parçacıklar (tipik olarak 100 nm boyutunda) organik yüzey üzerinde homojen olarak biriktirilir ve sonraki film büyümesi için bir tohum tabakası sağlar (Şekil 20d). Uygulanan potansiyel daha negatif kaydırıldıkça parçacık tabakasının yoğunluğu artar; bununla birlikte, bu çalışmada, ITO substratında bulunan Sn^{2+} iyonlarının elektrotun şeffaflığını etkileyen metalik kalaya indirgenmesini önlemek için -1,40 V'den daha negatif potansiyeller araştırılmamıştır. İlk elektroliz basamağı için kullanılan -1,35 V'luk potansiyelde, partikül tabakası büyük olasılıkla metalik çinkodan oluşur ve daha sonra oluşum sonrası ZnO'ya oksitlenir. İki aşamalı işlemde, çekirdeklenme sırasında biriken metalik çinko, uygulanan potansiyel CuPc ve pentasen substratlar üzerinde film büyümesi için sırasıyla -0.80 veya -0.90 V'a değiştirildiğinde ikinci elektroliz aşaması sırasında ZnO'ya oksitlenecektir. Sırasıyla CuPc ve pentasen substratlar üzerinde tohum tabakası destekli elektrodpozisyon yoluyla büyütülen ZnO filmleri için Şekil 20e–f ve 20h–i'de gösterilen üstten görünüm ve kesitsel FEGSEM görüntüleri, filmlerin tek tip ve yoğun ZnO dizilerinden oluştuğunu ortaya koymaktadır. dar bir boyut dağılımına sahip nanoçubuklar. CuPc ve pentasen substratlar üzerine elektro-çökeltilen ZnO'nun ortalama film kalınlığı, sırasıyla yaklaşık 0.60 ve 1.0 μm 'dir. Önemli olarak, iki aşamalı biriktirme yöntemiyle biriktirilen ZnO nanoyapıları, organik substratların tüm yüzeyi üzerinde homojen bir şekilde dağılır ve delaminasyon olmaz. Ayrıca, kesitsel FEGSEM (Şekil 20h–i), moleküler ince filmlerde iğne deliği olmadığını ve bu filmlerin stabil olduğunu ve ZnO'nun doğrudan yüzeye elektrodpozisyonu sırasında bozulmadan kaldığını doğrular (Cruickshank *et al.* 2011).



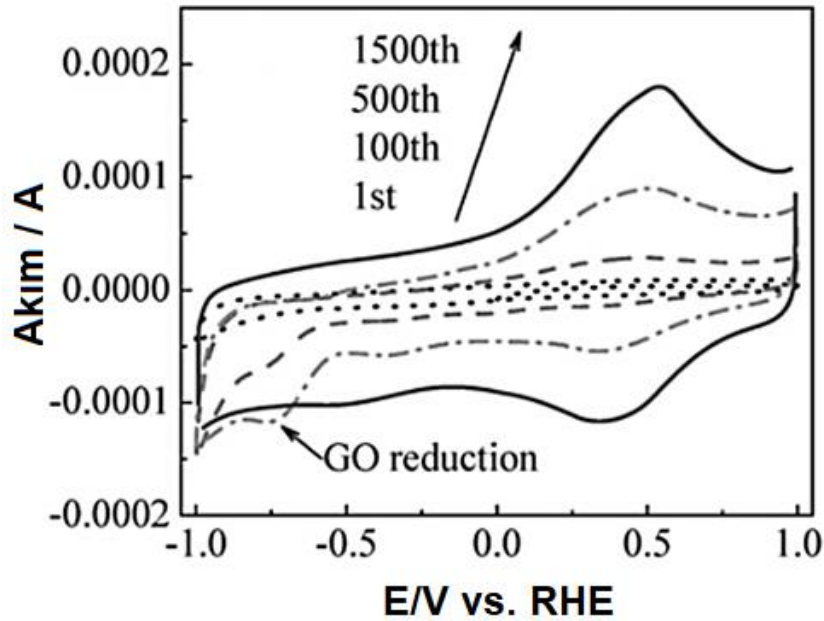
Şekil 20. 0.1 M KCl içeren ve O₂ ile doyurulmuş 5 mM Zn(NO₃)₂ çözeltisinden CuPc (a, b, d, e, g, h) ve pentasen (c, f, i) substratları üzerindeki ZnO büyümesinin FEGSEM görüntüleri (g) 80 °C'de: (a) 15 saniye sonra -0,80 V'de ZnO çekirdeklenmesinin, (b) 30 dakika boyunca -0,80 V'de ZnO film büyümesinin, (c) -0,90 V'de ZnO film büyümesinin üstten görünüm görüntüleri 30 dakika için, (d) 15 saniye boyunca -1.35 V'de ZnO çekirdeklenmesi, (e) (b)'de gösterilen tohum tabakası üzerinde ZnO film büyümesi 30 dakika boyunca -0.80 V'de ve (f) -0.90'da ZnO film büyümesi 10 saniye boyunca -1.35 V'de bırakılan tohum tabakası üzerine 30 dakika V; (g-i) sırasıyla (b), (e) ve (f)'nin enine kesit görüntüleri. (a-f) içindeki ekler, tohum katmanlarının ve ZnO nanoyapılarının düşük büyütme görüntülerini sunar (Cruickshank *et al.* 2011).

GO'in Elektrokimyasal Olarak İndirgenmesi

GO'in elektrokimyasal indirgenmesi tek veya çok aşamalı olarak, standart bir üç elektrotlu sistemde bir sulu tampon çözeltisi varlığında dönüşümlü voltametri (CV), sabit potansiyel (CP), doğrusal tarama voltametrisi (LSV) ve diferansiyel puls voltametrisi (DPV) gibi farklı teknikler kullanılarak gerçekleştirilebilir. İndirgeme süreci harici bir güç kaynağı kullanılarak GO'daki oksijen taşıyan fonksiyonel grupların uzaklaştırılmasını baz alır. Elde edilecek elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksitin (ERGO) özellikleri, elektroliz ve elektrolit parametreleri kontrol edilerek ayarlanabilir. GO'nun indirgenmesi sonucunda C/O oranında artış olur. Bu artış grafen oksitin bandgap aralığının küçülmesine ve iletkenliğin artmasına sebep olur ve böylece iletkenlik geri kazanılmış olur (Toh *et al.* 2014).

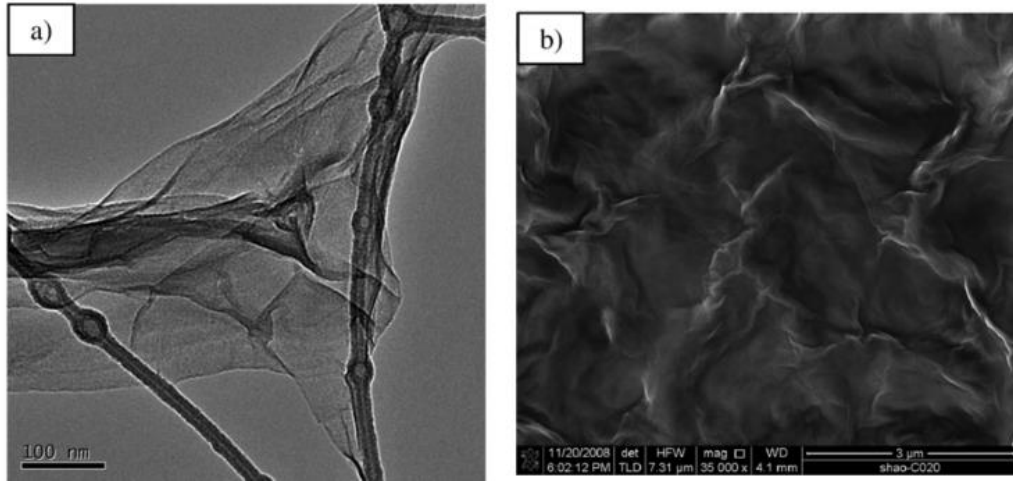
Shao (2010) elektrokimyasal yöntemi ile döngüsel voltametri tekniğini kullanarak GO'yu başarılı bir şekilde indirgediğini raporlamışlardır. Hummers metodu ile hazırlanan GO ilk önce Nanopure DI suda pul pul döküldü. Toplam 20 mg GO, 20 mL DI su ile karıştırıldı ve 1 saat ultrasonikasyona tabi tutuldu. Daha sonra GO solüsyonu (20 μ L) önceden cilalanmış camısı karbon/altın disk elektrotlara damlatıldı ve havada kurumaya bırakıldı. GO'nun elektrokimyasal indirgenmesi, Hg ile standart üç elektrotlu bir hücrede 0.1 M Na₂SO₄ çözeltisi içinde genişletilmiş döngüsel voltametri (CV, -1.0 ~ 1.0 V vs. tersinir hidrojen elektrotu [RHE], 50 mV s⁻¹) ile gerçekleştirildi (Shao *et al.* 2010).

Şekil 21a, indirgeme işlemi sırasında kaydedilen CV'leri göstermektedir. -0,75 V civarındaki indirgeme akımı tepe noktası, GO'nun elektrokimyasal azalmasından kaynaklanmaktadır. Potansiyel döngü ilerledikçe indirgeme zirvesinin önce arttığı ve sonra azaldığı (kaybolduğu) görülebilir. Redoks akımı pikleri 0,50 V civarında (Şekil 21a) potansiyel döngü ile artar ve daha sonra belirli sayıda döngüden sonra sabit kalır. GO'nun azalma derecesi, azalma tepe noktası (-0.75 V) ve hesaplanan spesifik kapasitans aracılığıyla yerinde izlenebilir ve kontrol edilebilir. İndirgeme zirvesi (-0.75 V) kaybolduğunda, GO'nun elektrokimyasal indirgenmesinin tamamlandığı kabul edilir (Shao *et al.* 2010).



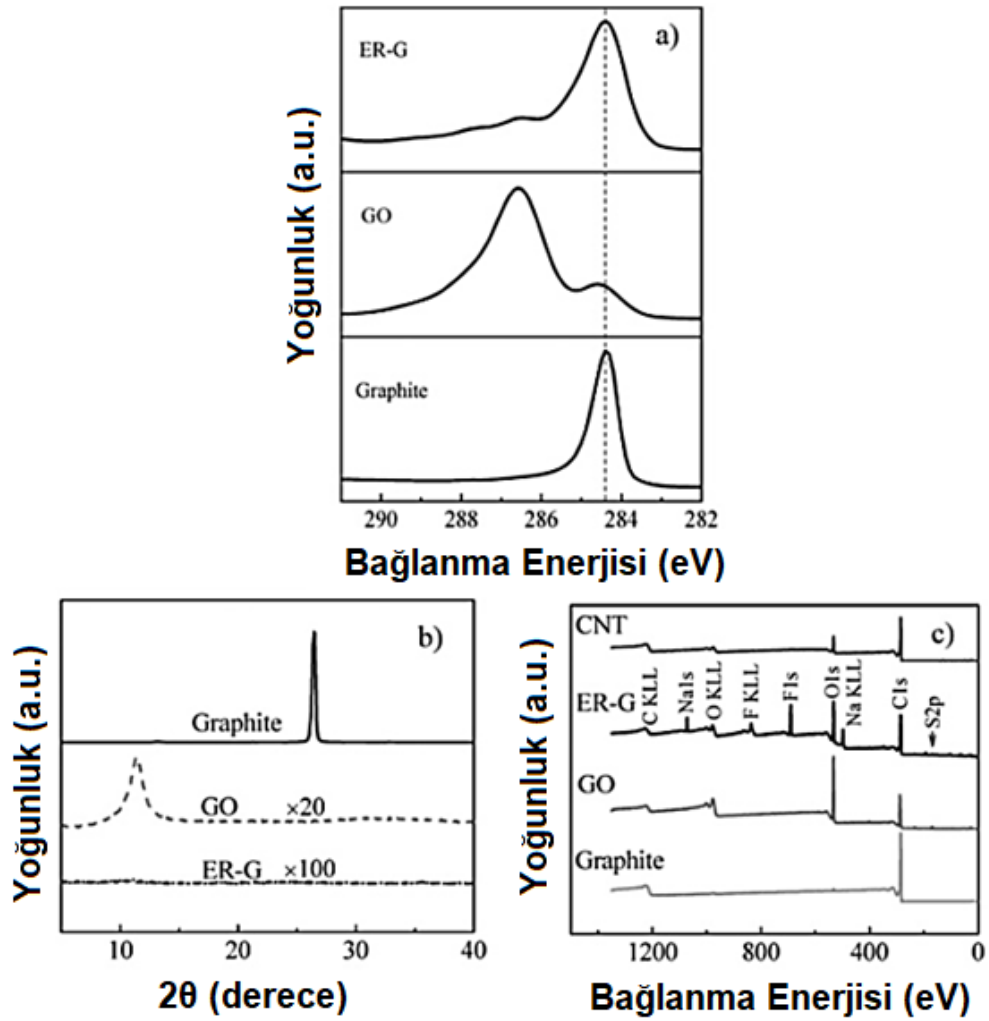
Şekil 21. 50 mV s⁻¹'de 0,1 M Na₂SO₄ içinde grafen oksidin elektrokimyasal indirgenmesinin döngüsel voltamogramları (Shao *et al.* 2010).

Şekil 22, GO'nun tipik kırışıklık morfolojisini sergileyen ultrasonik olarak pul pul dökülmüş grafen oksidin TEM ve SEM görüntülerini göstermektedir. TEM görüntüsünden, GO'nun tek veya çok ince tabakalar halinde pul pul döküldüğü görülebilir (Shao *et al.* 2010).



Şekil 22. Grafen oksitin TEM (a) ve SEM (b) görüntüleri (Shao *et al.* 2010).

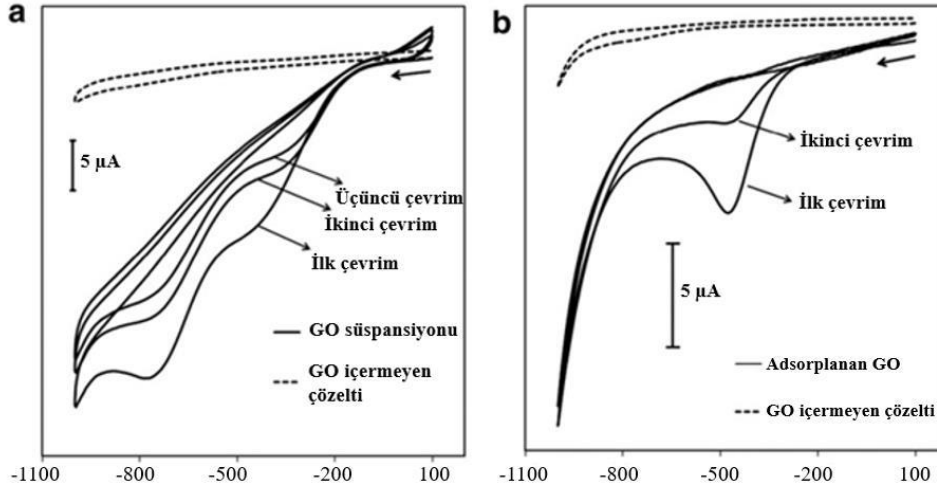
Elektrokimyasal indirgeme öncesi ve sonrası GO, XPS ve XRD ile karakterize edildi ve sonuçlar Şekil 23'de gösterilmektedir. Grafitin tek bir keskinlik sergilediği görülebilir. 284.3 eV merkezli C1s XPS spektrumu (esas olarak sp^2 karbon, Şekil 23a). GO, ağır oksijenli karbonun tipik bir C1s spektrumunu gösterir. Elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (ER-G), grafitle karşılaştırıldığında benzer ve nispeten geniş bir C1s XPS spektrumu gösterir; bu, elektrokimyasal indirgemenin sonra kısmi sp^2 karbonunun geri kazanıldığını gösterir. ER-G C1s spektrumunda bariz bir tümsek ($BE = 285.0 \sim 289.0$ eV) vardır, bu da ER-G'de hala oksijen içeren grupların olduğunu gösterir. Şekil 23b, grafit, GO ve ER-G'nin XRD modellerini göstermektedir. Oksidasyondan sonra, grafitteki keskin kırınım pikinin ($2\theta = 26,5^\circ$, ara katman mesafesine karşılık gelen $d = 0.336$ nm) kaybolduğu ve yeni bir kırınım pikinin ($2\theta = 11.4^\circ$, $d = 0.777$ nm) ortaya çıktığı görülebilir. GO, grafitin tam oksidasyonunu gösterir. Bu, GO'yu başarılı bir şekilde pul pul dökmek ve tek katmanlı veya birkaç katmanlı grafen levhalar elde etmek için bir ön koşuldur. Elektrokimyasal indirgemenin sonra, $2\theta = 26,5^\circ$ 'deki kırınım zirvesi, diğer yöntemlerle üretilen grafende görüldüğü gibi yeniden ortaya çıkmaz, ER-G'nin XRD modeli amorf bir yapı gösterir. Bu, ER-G'deki tüm grafen katmanlarının istiflenmesinin kaybolduğu veya kalan istiflemenin düzensiz olduğu anlamına gelir. Şekil 23c, grafit, GO, ER-G ve CNT'lerin tam ölçekli XPS spektrumlarını göstermektedir. Oksijen içeriğini belirten oksijen sinyallerinin bağıl yoğunluğunun $GO > ER-G > CNT > grafit$ sırasında olduğu görülebilir. ERGO XPS spektrumlarında karbon ve oksijene ek olarak F, Na ve S elementlerinin sinyalleri gözlemlendi. F elementi Nafion'dandır. Na ve S, Na_2SO_4 'tendir (S, Nafion'dan da olabilir). CNT'lerin XPS spektrumu çok temizdir ve hiçbir metal kirlilik tespit edilmemiştir (Shao *et al.* 2010).



Şekil 23. (a) C1s yüksek çözünürlüklü XPS grafit, GO ve ER-G spektrumları; (b) grafit, GO ve ER-G'nin XRD kalıpları; (c) Grafit, GO, ER-G ve CNT'lerin XPS spektrumları (Shao *et al.* 2010).

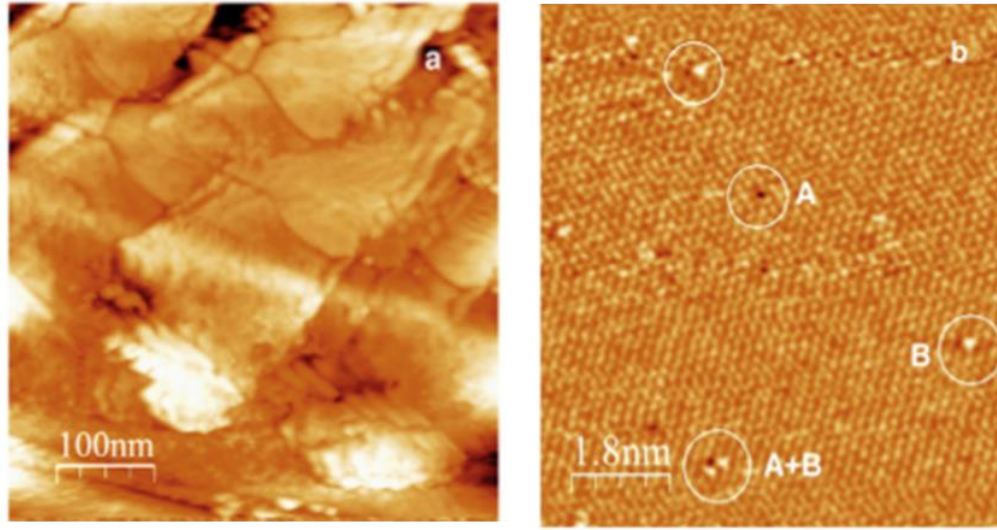
Öztürk Doğan (2013) tarafından 0,1 M KNO₃ ihtiva eden ve pH 2'ye tamponlanmış elektrolit ortamında hazırlanan GO süspansiyonundan GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi iki farklı prosedür ile yapılmıştır. İlk olarak, Au elektrot yüzeyine GO süspansiyonundan GO'nin doğrudan elektrokimyasal indirgenmesi ve ikinci olarak, GO süspansiyonuna Au elektrodun daldırılması sonrasında adsorplanmış GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi incelenmiştir. Sulu süspansiyondan GO'nin doğrudan elektrokimyasal indirgenmesi ile adsorplanmış GO'nin elektrokimyasal indirgenmesi voltametrik olarak karşılaştırıldığında; Şekil 24a'da geniş ve geri dönüşümsüz iki indirgenme piki elde edilmiştir. Bu piklerden düşük şiddetli ilk katodik pik -0,4 ile -0,6 V bölgesindedir. İkinci geri dönüşümsüz katodik pik -0,6 ile -0,8 V potansiyel bölgesinde ve biraz daha geniştir. Şekil 24b'de ise doğrudan elektrokimyasal indirgenmeden farklı olarak -0,4; -0,6 V potansiyel aralığında tek pik gözlenmiştir. Bu tek pik oluşumu farklı fonksiyonel gruplarıyla bütün GO türlerinin Au elektrot yüzeyinde adsorplanmadığını göstermektedir. Doğrudan elektrokimyasal indirgenme voltamogramlarında çevrim sayısı ile

indirgenme pik akımlarının azaldığı ama sabit bir değere asla ulaşmadığı görülürken, Au yüzeyinde elektrostatik olarak birikmiş (adsorplanmış) GO'nin indirgenmesiyle ilgili pik akımının daha sonraki çevrimlerde sıfır değerine indiği görülmektedir. Yapılan voltametrik çalışmalarda Au substrat ile karşılaştırıldığında her iki yöntem (doğrudan indirgenme ve adsorplama yöntemleri) ile GO'te bulunan oksijen içeren fonksiyonel grupların indirgenmesi ve elektrot malzemesi yüzeyinde grafen tabakasının doğrudan sentezi sağlanmıştır önermiştir (Doğan vd. 2013).



Şekil 24. Au elektrot üzerinde (a) GO süspansiyonunda GO'nin doğrudan indirgenmesine ve (b) adsorplanmış GO'nin indirgenmesine ait voltamogramlar, tarama hızı 100 mV.s^{-1} (Doğan vd. 2013).

Au(111) elektrot yüzeyine elektrokimyasal indirgenen GO nanoyapılarının atomik yapısı ve boyutları ise STM tekniği ile karakterize edilmiştir (Şekil 25). Şekil 3.8a'da gösterildiği gibi ERGO yapıları artan elektroliz süresine bağlı olarak birbirleri üzerinde yaklaşık 1,0 nm kalınlığında tabaka şeklinde dağılırlar. Bu 1,0 nm'lik tabaka kalınlığı da yaklaşık olarak tek bir tabakaya karşılık gelmektedir. Şekil 25b'de Au(111) elektrotun düz yüzeyleri üzerinde ERGO yapılarının atomik boyutlu STM görüntüsü alınmış ve teorik olarak bilinen yapısal kusurlar ilk kez net bir şekilde gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal indirgenme sonrası oksijen içeren fonksiyonel grupların yapıyı terk etmesiyle oluşan boşluk bölgeleri A, ve ERGO yapılarının atomik boyutta elektrot yüzeyine adsorblanması ile oluşan ad-atom kusurları B ile gösterilmektedir. Karakterizasyon çalışmaları sonucunda indirgenmiş (RGO) grafen oksit ve grafen temelli nanomateryallerin sentezi için elektrokimyasal indirgenme tekniğinin kullanılabileceği belirtilmiştir. Ayrıca elde edilen bulguların elektrokimyasal uygulamalarda ek modifikasyonlar olmaksızın, RGO elektrotların doğrudan oluşturulması amacıyla elektrokimyasal indirgenmesinin umut verici olabileceği rapor edilmiştir (Doğan vd. 2013).



Şekil 25. (a) Au(111) substrat yüzeyine depozit edilen ERGO filminin geniş ölçekli STM görüntüsü (b) boşluk kusurları (A) ve adsorplanmış atomları (ad-atom) (B) gösteren atomik boyutlu STM görüntüsü (Doğan vd. 2013).

ERGO/ZnO Elektrodunun Elektrokimyasal Yöntem İle Sentezi

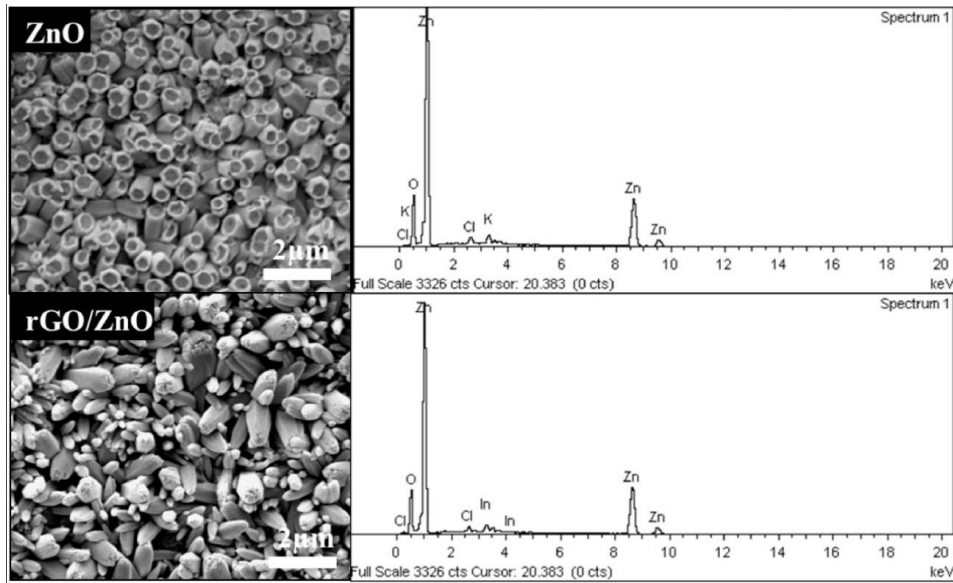
Elektrokimyasal indirgenme metodu kullanılarak GO ve metal katyonu içeren aynı kaptaki çözeltiden aynı anda ve tek basamakta ortak bir potansiyel uygulanarak grafen tabanlı metal/MeO kompozitler sentezlenebilir. Daha önce grubumuz tarafından elektrokimyasal yöntem ile aynı kap içersinde GO ile metal/MeO'ların elektro-depozisyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Öznülür, Demir & Öztürk Doğan, 2018; Kurt Urhan & Demir, 2019; Temur vd. 2022). RGO'daki (karboksil, epoksi, karbonil ve hidroksil) oksijen içeren gruplar, daha fazla nanomalzeme (örneğin: QD, boya) modifikasyonu için aktif geniş yüzey alanlar sağlar. Bu yüzden RGO-MeO kompozit malzemeleri, güneş pillerinin güç dönüşüm verimini arttırmak için umut verici bir malzeme olarak gösterilmektedir (Wu *et al.* 2017).

Farklı morfolojilere sahip ZnO bazlı fotoanotlar (yani, nanoteller, nanoçubuklar, nanoçiçekler, vb.), QD'lerin adsorpsiyonu için geniş yüzey alanı ve hızlı elektron transferi sağlamak amacıyla bugüne kadar sıklıkla kullanılmıştır. Fakat, görünür bölgedeki düşük absorpsiyon katsayısı ve hızlı rekombinasyon oranları, QDSSC'lerde ZnO fotoanotların etkin bir şekilde kullanılmasının önünde önemli engeller oluşturmıştır. Bu nedenle, daha iyi ZnO fotoanot performanslarına ulaşmak için, grafenin sağlamış olduğu üstün özelliklerinden dolayı RGO/ZnO bazlı kompozit fotoanot malzemeleri sentezlenmiş ve güneş pili verimlerini önemli bir şekilde arttırdığını gözlenmiştir (Chen *et al.* 2011).

Abdulhamid ve arkadaşları (2017) ITO substrat üzerine iki aşamalı bir elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile RGO/ZnO kompozitini sentezlemiş fotoakım performanslarını karşılaştırarak kompozitin tek başına ZnO dan daha yüksek fotoakım cevabı gösterdiğini bildirmişlerdir. rGO/ZnO kompozitinin elektrokimyasal sentezi için ilk önce; İlk önce 0.1 M

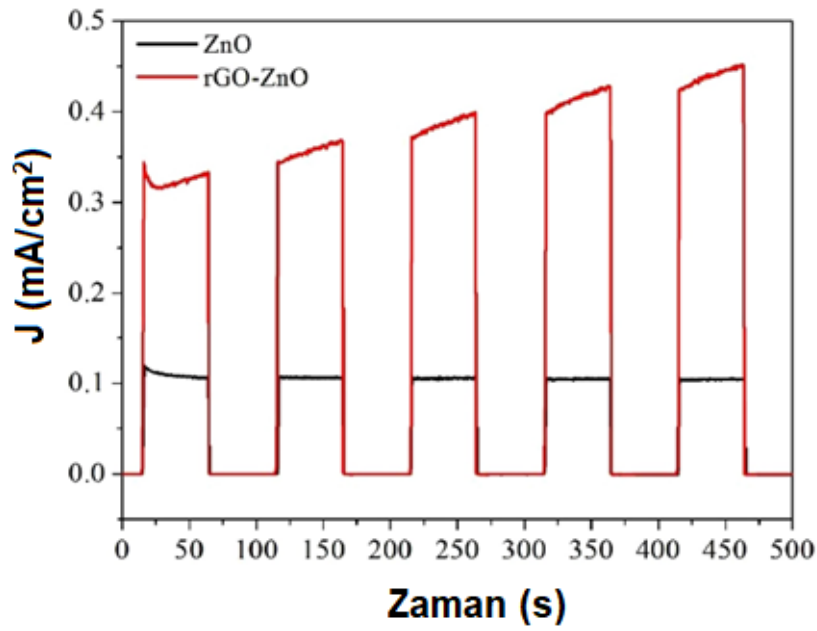
KOH çözeltisi (pH 12) içinde dağılmış 7 mg/L GO çözeltisi içersinde için 10 mV/s'lik bir tarama hızı ile 0.0 ila -1,5 V potansiyel aralığında 4 döngü ile ITO üzerine GO indirgendi. Daha sonra $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ince filmler, 30 dakika süresince -1,16V'da RGO kaplı ITO camı üzerinde hazırlandı. Son olarak hazırlanan kompozit 2 saat süresince 300 °C'de tavlanarak RGO/ZnO elektrodu hazırlandı (Abdulhamid *et al.* 2017).

ITO substrat üzerinde elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen ZnO ve RGO/ZnO elektrotların yüze morfolojisini incelemek için alınan taramalı elektron mikrografları (SEM) Şekil 26'da gösterilmektedir. Boş ZnO filmi, yaklaşık 300 nm bir çapa sahip dikey (200) olarak hizalanmış nanoçubuklardan oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 26a). ZnO nanoçubuklarının c eksen yönünde tercih edilen kristal büyümesi, yapı yönlendirici ajan olarak EDA'nın varlığından kaynaklanmaktadır. EDA iki dişli bir liganddır ve Zn^{2+} iyonlarıyla bir kompleks oluşturur, böylece Zn^{2+} iyonlarının büyüme şeklini kontrol eder. Buna karşılık, RGO/ZnO filmi (yani rGO kaplı ITO camı üzerinde büyütülen ZnO), 100 ile 600 nm arasında değişen üniform olmayan çubuk çaplarına sahiptir (Şekil 26c). Morfolojideki değişiklik, ZnO'nun büyümesi için çekirdeklenme ve yapışma bölgeleri olarak işlev gören rGO üzerindeki oksijenli bölgelerin varlığından kaynaklanmış olabilir. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) analizi, ZnO numunesinin yüzeyinde % Zn'de 57.5 ve % O'da 42.5'in varlığını gösterdi, bu da numune yüzeyinde oksijen boşluğu bölgelerinin oluşumunu önerdi. Benzer şekilde, rGO/ZnO numunesi % Zn'de 57.1 ve % O'da 42.9'a sahiptir. Bu EDX analiz sonuçları ITO üzerinde iki basamakta RGO/ZnO kompozitinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir (Abdulhamid *et al.* 2017).



Şekil 26. ZnO ve rGO/ZnO elektrotların SEM görüntüleri ve EDX sonuçları (Abdulhamid *et al.* 2017).

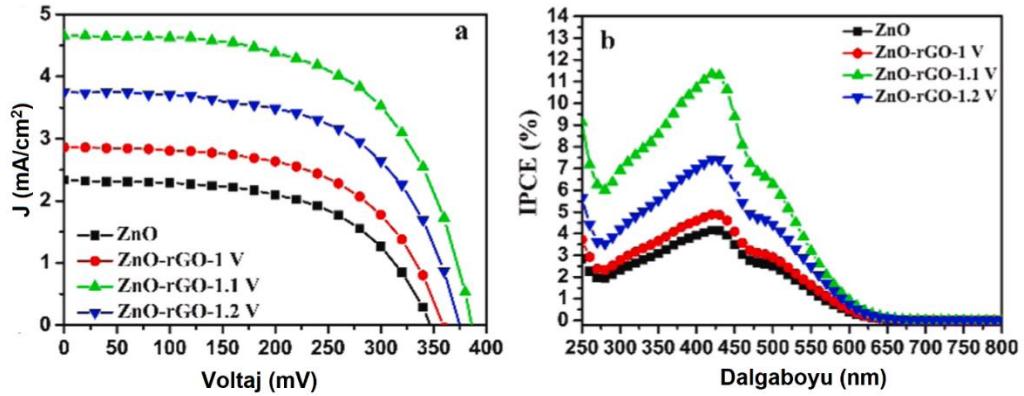
Hazırlanan ZnO ve RGO/ZnO ince filmlerin foto-yanıtını değerlendirmek için, fotoakım yoğunluğu kesikli aydınlatma ile açık devre potansiyelinde ölçülmüştür (Şekil 27). Karanlık koşullar altında, tüm numuneler, $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 'den düşük, anlamlı olmayan akım değerleri sergilemiştir. Boş ZnO ince film için $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 'lik bir fotoakım yoğunluğu gözlenirken RGO/ZnO kompozitinde $0.45 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 'lik bir fotoakım yoğunluğu gözlenmiştir. RGO/ZnO ince filmi, rGO'nun dahil edilmesi nedeniyle daha yüksek fotoakım tepkisi göstermesi nanokompozit boş ZnO'a göre daha hızlı yük transferine ve daha iyi yük ayırımına sahip olmasına atfedilir (Abdulhamid *et al.* 2017).



Şekil 27. 0.1 M KOH elektrolit içinde kesikli yapay güneş ışığı ZnO ve rGO/ZnO elektrotlarının fotoakım yoğunluğu (Abdulhamid *et al.* 2017).

Sha (2021) DSSC'lerde fotoanot elektrodu olarak kullanmak için elektrokimyasal yöntem ile tek adımda FTO substrat üzerine RGO/ZnO kompoziti sentezlemiş ve boş ZnO'ya göre yüksek dönüşüm verimi gösterdiğini yaptıkları çalışmada bildirmişlerdir. ZnO ve ZnO-rGO fotoanotlar 80°C 'de bir su banyosunda 600 s biriktirme süresi ile -1,1 V biriktirme potansiyeli altında elektrokimyasal biriktirme ile hazırlandı. Şekil 28a, ZnO-rGO ve ZnO fotoanotların XPS tarama tarama spektrumlarını göstermektedir. ZnO spektrumunda, ZnO oluşumunu öneren birkaç keskin Zn ve O piki gözlemlenebilir. ZnO'nun zayıflamış tepe noktalarına ek olarak, ZnO-rGO spektrumunda bir C1s tepe noktası belirir, bu da ZnO üzerindeki rGO levhalarının kapsandığını gösterir ve ZnO sinyallerinin zayıflamasına yol açar. Şekil 28b ve c, ZnO-rGO'nun C1s ve Zn2p tarama spektrumlarını gösterir. Şekil 28b'de görüldüğü gibi, rGO'nun C1s spektrumu, C=C/C-C, C-O ve C=O bağlarına atfedilen sırasıyla 284.5, 286.5 ve 288 eV bağlanma enerjilerinde üç pik gözlemlendi. C-O ve C=O bağlarının yoğunlukları, GO ile karşılaştırıldığında yüzdelik miktarları azalmıştır, bu da oksijen içeren

değerlerine ulaştı. Değerlerdeki bu artış yapıya RGO girdikten sonra fotoanot elektrodunun yüzey alanının arttığı bu sayede yüzeye daha fazla boya absorbe ederek güneş ışığını daha fazla hasat edilmesine atfedilir (Abdulhamid *et al.* 2017).



Şekil 29. ZnO fotoanot ve ZnO-rGO fotoanotların (a) J-V eğrisi (b) IPCE ölçümleri (Abdulhamid *et al.* 2017).

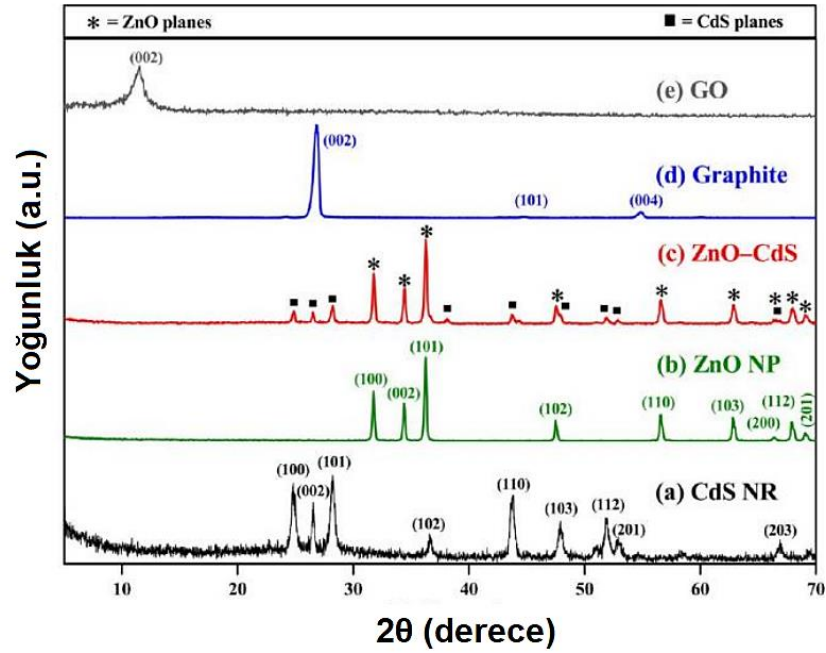
DSSC'lerin fotovoltajik performansını daha fazla analiz etmek için olay fotoelektron dönüşüm verimliliği (IPCE) ölçümleri yapıldı ve sonuçlar Şekil 29b'de gösterilmektedir. Saf ZnO fotoanodu ile karşılaştırıldığında, 300-600 nm'de ZnO-rGO fotoanodun IPCE'si önemli ölçüde geliştirilmiştir. Bu muhtemelen kompozit filme rGO'nun eklenmesinin, boyanın uyarılmış durumu ile ZnO-rGO Schottky bariyerinin Quasi Fermi seviyesi arasındaki potansiyel farkı ayarlayarak cihazdaki elektron enjeksiyon akımının artmasına yol açmasına atfedilebilir (Abdulhamid *et al.* 2017).

CdS Tabanlı Fotoanotların Sentezi ve Fotovoltajik Uygulamaları

Artan enerji taleplerini karşılamak için son birkaç on yılda fotovoltajik teknolojiler üzerinde kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Fotovoltajiklerin önemli bir enerji aygıtı olarak kullanımını teşvik etmek için boyalar, Quantum Dots adlı yeni bir ışık absorplayıcı malzeme türü ile değiştirilmiştir. Yarı İletken QD'ler, düşük maliyetli üçüncü nesil Güneş Pillerinin imalatı için duyarlılaştırıcı malzeme olarak önemli ölçüde dikkat çekmiştir. Cd tabanlı QD'ler, bant aralığı ayarlanabilirlikleri, kuantum hapsedme, yüksek absorpsiyon katsayıları, çözüm işlenebilirlikleri ve optimale yakın bant aralığı enerjisi nedeniyle umut verici malzeme olmuştur. Literatürde CdS QD'leri kimyasal buhar biriktirme, hidrotermal, vakum buharlaştırma kimyasal püskürtme, elektrodepozisyon, kimyasal banyo depolama ve ardışık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) gibi birçok yöntemle yarı iletken MeO'lar üzerine modifiye edilerek fotoanot malzemeler hazırlanmıştır.

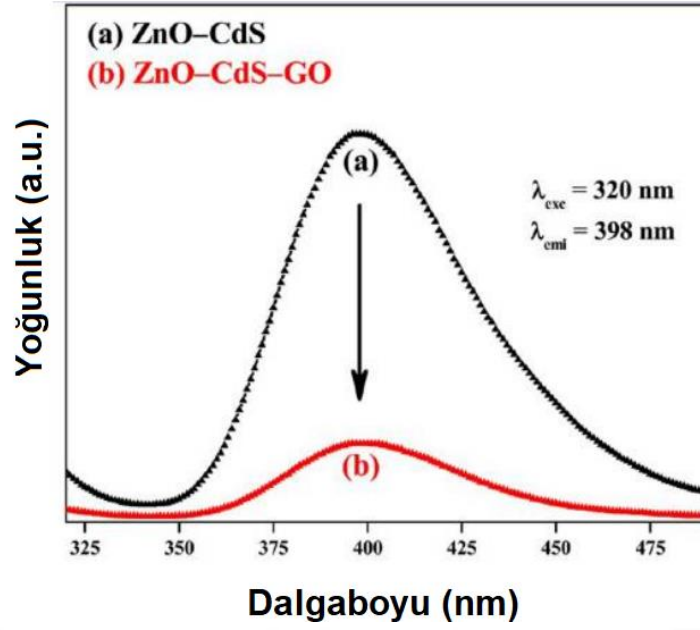
Barpuzary ve Qureshi (2013) QDSSC fabrikasyonunda fotoanot olarak kullanmak için hidrotermal yöntemi ile GO tabakaları üzerine hiyerarşik ZnO-CdS sentezlemişlerdir.

Hidrotermal olarak sentezlenmiş ZnO/CdS/GO kompoziti Doctor-blade tekniği ile ITO substrat üzerine serilerek fotoanot elektrodu hazırlanmıştır. Şekil 30'da ITO üzerinde hazırlanan CdS, ZnO, ZnO–CdS kompozit, grafit ve GO için toz X-ışını kırınım (XRD) piklerini gösterilmektedir. Şekil 30a'da, altıgen CdS NR'lerin oluşumuna atfedilen; (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201) ve (203) kristal düzlemler görülmektedir (JCPDS Dosya Kartı No. 06-0314). Şekil 30b'deki (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), ve (201) kristal düzlemlerin altıgen faz ZnO oluşumuna atfedilir. ZnO üzerine modifiye edilen CdS elektrodunun XRD pikleri incelendiğinde CdS'e ait piklerin varlığının görülmektedir (Şekil 30c). Bu durum serbest duran CdS NR'lerin yapısının ve kristal fazlarının, ZnO NP'ler üzerinde büyütüldükten sonra bile korunduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Şekil 30d ve e'de, sırasıyla kristal düzlemlerin (002), (101) ve (004) grafit ve (002) GO'ya ait olduğu grafit ve GO için XRD modellerini göstermektedir (Barpuzary *et al.* 2013).



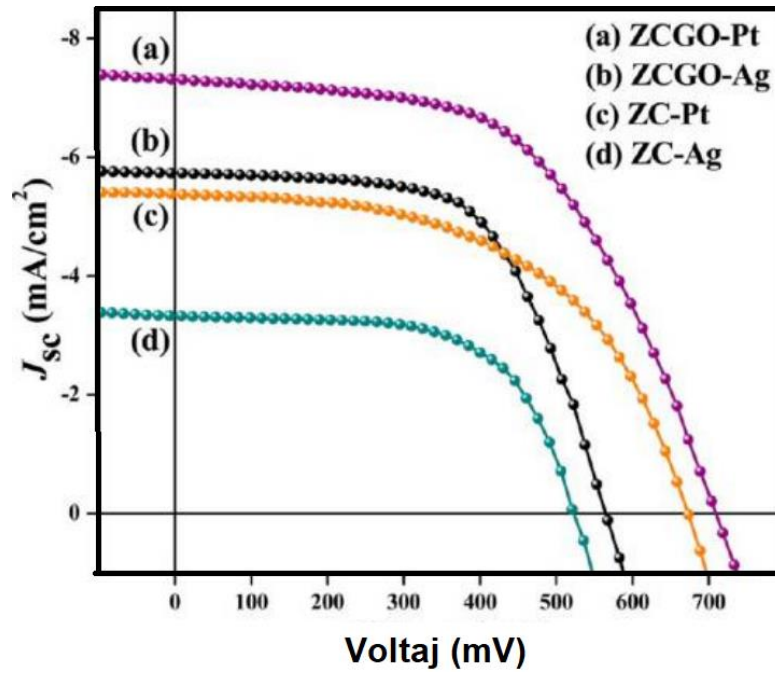
Şekil 30. (a) CdS QD, (b) ZnO, (c) ZnO–CdS kompozit, (d) grafit ve (e) grafen oksit için Toz X-ışını kırınım (XRD) pikleri (Barpuzary *et al.* 2013).

GO varlığında ve yokluğunda sentezlenen ZnO–CdS kompozitleri için kaydedilen kararlı durum floresan spektrumları Şekil 31'de gösterilmektedir. Şekil 31'de gösterildiği gibi 320 nm'de uyarma (λ_{exc}) üzerine ZnO–CdS kompoziti için 398 nm'de güçlü bir flüoresans emisyon bandını (λ_{emi}) göstermektedir. Ayrıca ZnO–CdS-GO fotoanot elektrodu GO'suz fotoanot elektroda göre daha düşük emisyon şiddeti göstermesi elektron-hol rekombinasyonunun ZnO–CdS-GO kompozitine kıyasla ZnO–CdS kompozitinde daha hızlı olduğunu göstermektedir (Barpuzary *et al.* 2013).



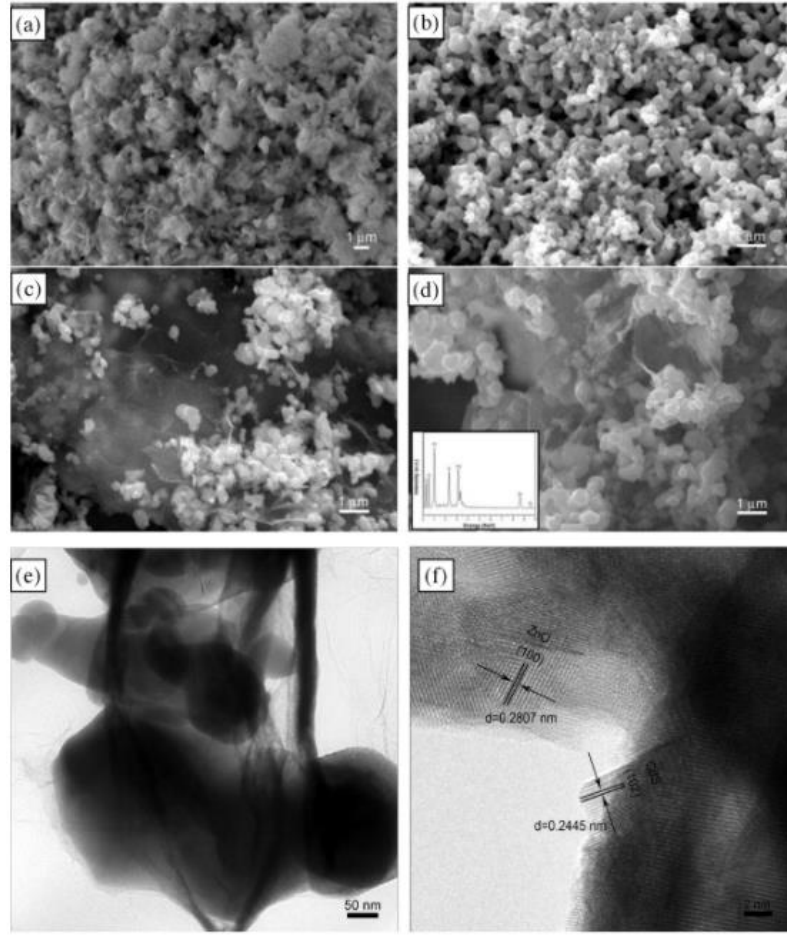
Şekil 31. 320 nm'lik bir uyarma dalga boyunda (a) ağırlıkça %0.0 GO ve (b) ağırlıkça %1.0 GO varlığında hidrotermal olarak sentezlenmiş ZnO-CdS kompozitleri için kararlı floresan spektrumları (Barpuzary *et al.* 2013).

GO'nun cihaz performansındaki rolünü incelemek için hibrit üçlü ZnO-CdS-GO fotoanodu ile GO içermeyen cihazlar için J-V eğrileri karşılaştırılmıştır. AM 1.5G güneş aydınlatması altında 100 mW/cm²'deki cihazlar için karakteristik J-V eğrileri Şekil 32'de gösterilmektedir. ZnO-CdS-GO hibrit fotoanodu ve Pt karşıt elektrot kullanılarak oluşturulan güneş hücresinin, $V_{oc} \approx 703 \text{ mV}$ ve $FF \approx \%54.6$ ile en yüksek J_{sc} değerini ($\sim 7.3 \text{ mA/cm}^2$) ve maksimum PCE'yi ($\eta \approx \%2.8$) gösterdiği gözlemlenmiştir. GO'suz güneş pili cihazının J_{sc} değeri $\sim 5.3 \text{ mA/cm}^2$, V_{oc} değeri $\approx 672 \text{ mV}$ ve $FF \approx 54.2$ ile birlikte verimlilik değeri ~ 1.92 olarak ölçüldü. GO'suz fotoanoda sahip güneş hücresi ile ZnO-CdS-GO fotoanotlu hücresinin verimini karşılaştırıldığında, GO'nun varlığında verimin $\%47$ oranında ve J_{sc} değerini $\%38$ oranında önemli ölçüde artırması dikkat çekicidir. Cihaz performansındaki büyük artış, GO'nun ZnO-CdS'ye eklenmesi ile cihazdaki elektron transferini iyileştirdiğini doğrular (Barpuzary *et al.* 2013).



Şekil 32. (a) ZCGO-Pt, (b) ZCGO-Ag, (c) ZC-Pt ve (d) ZC-Ag fotovoltaiik cihazlar için AM 1.5 altında G güneş aydınlatması altında alınan akım yoğunluk-voltaj (J - V) eğrileri (Barpuzary *et al.* 2013).

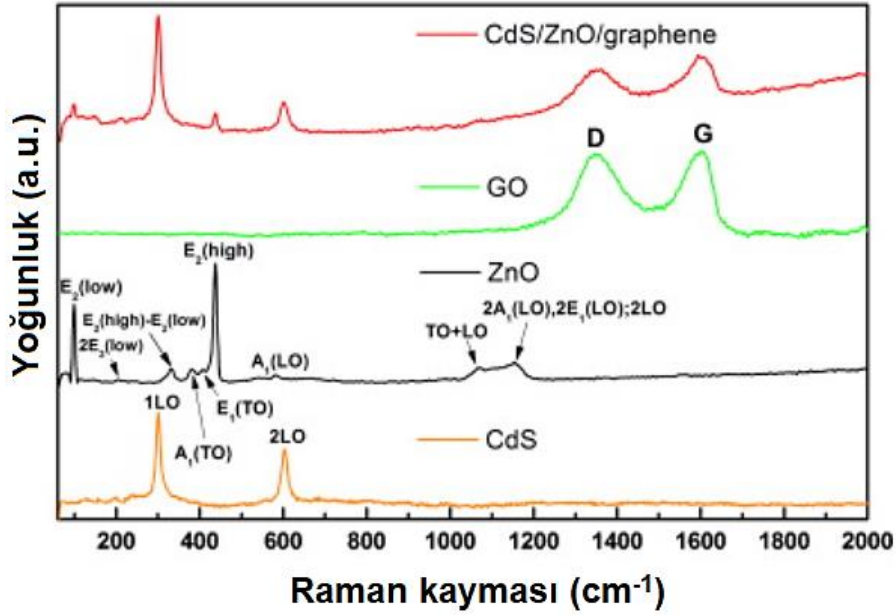
Han (2013) hidrotermal yöntem ile CdS/ZnO/grafen kompozit elektrodu sentezleyerek fotoelektrokimyasal özelliklerini incelemiştir. Farklı örneklerin morfolojik özelliklerini ortaya çıkarmak için SEM analizi yapılmıştır. Üçlü kompozitlerin iki bileşeni olarak, sırasıyla Şekil 33 (a) ve (b)'deki gibi tek tip boyutta CdS'nin ince nanoparçacıkları ve pamuk benzeri ZnO morfolojileri gözlemlendi. Üçlü kompozitlerle karşılaştırmak için, grafen üzerindeki CdS yüklemesinin kontrollü ikili kompoziti sentezlendi ve CdS nanoparçacıklarının hidrotermal sentezden türetilen grafen katmanlarına yüklendiği açıkça görülmektedir (Şekil 33c). Şekil 33d'de gösterildiği gibi, hem ince nanopartiküller hem de pamuğa benzer morfolojiler nanomalzemeler grafen platformunda eşit olarak dağılmıştır, bu da üçlü bir ZnO/CdS/grafen kompozitinin kusursuz hidrotermal işlemimiz tarafından başarıyla hazırlandığını gösterir. Şekil 33e'deki TEM görüntüsünden, CdS ve ZnO nanoparçacıklarının grafen düzlem desteklerine yoğun bir şekilde yüklendiği açıkça gözlemlenebilir. Şekil 33e'de gösterilen küçük bir bölgeden alınan HRTEM görüntüsünde (Şekil 33f) birbiriyle bağlantılı birkaç parçacık gözlemlenebilir. 0.2807 nm'lik bir d aralığına sahip kafes saçakları, çinkoit ZnO fazının (1 0 0) kafes düzlemlerine atfedilirken ve 0.2445 nm'lik boşluk, greenockite CdS'nin (1 0 2) kristal yüzüne atfedilebilir. EDS ile elde edilen kompozitlerin elementel haritaları (Şekil 33d'deki ek görüntü), ZnO/ CdS/grafen yapısında bulunan grafen, CdS ve ZnO ile tutarlı olan C, Cd, S, Zn ve O elementlerinin olduğunu göstermektedir. Bileşenlerin eksiksizliği ve üçlü kompozitlerin benzersiz yapısı, mükemmel fotokatalitik aktivite ve stabilite ile fotoelektrokimyasal ölçümler için mükemmel bir elektrot olacağına bizi kuvvetle inandırıyor (Han *et al.* 2013).



Şekil 33. (a) ve (b) ZnO ve CdS'nin SEM görüntüleri; (c) ve (d) hazırlandığı gibi CdS/ZnO/grafen kompozitinin SEM görüntüleri ve EDS (iç metin) modeli; (e) ve (f) hazırlanan CdS/ZnO/grafen kompozitinin TEM görüntüleri (Han *et al.* 2013).

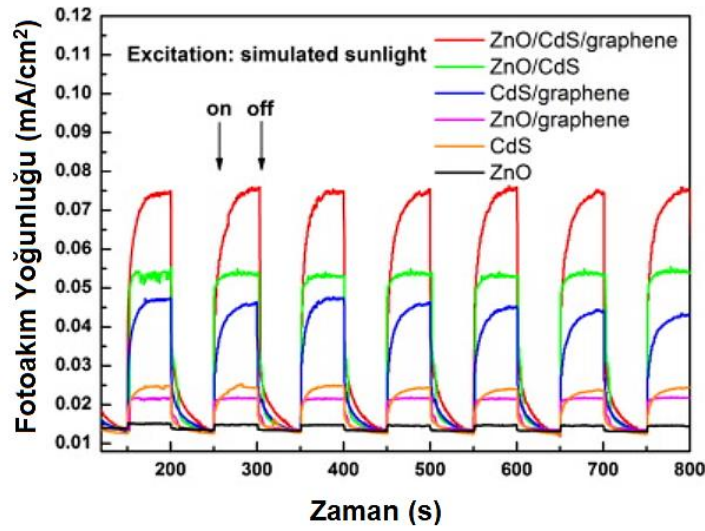
Raman saçılması, nanoyapı malzemelerindeki kristalleşmeyi, yapıyı ve kusurları araştırmak için etkili bir tekniktir. Şekil 34, sırasıyla GO, CdS, ZnO ve ZnO/CdS/grafen kompozitlerinin tipik Raman spektrumlarını göstermektedir. Nanoyapılı CdS'nin Raman spektrumunda 305 ve 602 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, CdS'nin A1 LO ve 2LO moduna atfedilir. ZnO numunesi için, 98 ve 438 cm^{-1} 'deki iki yoğun tepe noktası esas olarak wurtzite ZnO'nun karakteristik bantları ve birinci dereceden optik modları olan E2 (düşük) ve E2 (yüksek) ile ilişkilendirilir. 380, 410 ve 575 cm^{-1} 'deki pik noktaları, aynı zamanda sırasıyla wurtzite ZnO'nun birinci dereceden optik modları olan A1(TO), E1(TO) ve A1(LO) olarak iyi endekslenmiştir. Ek olarak, 203 ve 334 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, çoklu fonon işlemlerinin neden olduğu ikinci derece özellikler olan 2E2(düşük) ve E2(yüksek)–E2(düşük) ile ilişkilendirilir. 1072 cm^{-1} 'deki modlar TO + LO kombinasyonlarına atfedilirken, 1158 cm^{-1} 'deki geniş, yoğun tepe sırasıyla 2A1(LO), 2E1(LO) ve 2LO'ya atfedilir. CdS ve ZnO'nun en önemli karakteristik pikleri, önceki XRD sonuçlarıyla iyi bir uyum içinde olan CdS ve ZnO tozlarının yapısının bozulmadığını ıspatlamaktadır. Ayrıca, GO'nun Raman spektrumu, beklendiği gibi, sp^2 karbon atomlarının düzlem içi titreşimine ve D-bandına karşılık gelen 1603 cm^{-1} 'de tek özellik olarak

belirgin bir G-bandı (grafit karbon bandı) gösterir (1358 cm^{-1} 'deki düzensiz karbon bandı), kusursuz grafende bulunmayan ancak kusur içeren bir grafende bulunan birinci dereceden bölge sınır fononlarına atfedilir. Hidrotermal işleminden sonra alınan raman spektrumunda, D-bandı ve G-bandına ait sırasıyla 1608 cm^{-1} ve 1348 cm^{-1} 'de piklerin varlığı açıkça görülmektedir. Ayrıca sentezlenen CdS/ZnO/grafen numunesinin D/G yoğunluk oranı GO'de göre yüksek çıktığı bu da kusur yapılarının arttığını göstermektedir. Bu raman analiz sonuçları hidrotermal yöntem ile CdS/ZnO/grafen fotoanot elektrodunun başarılı bir şekilde sentezlediğini kanıtlamaktadır (Han *et al.* 2013).



Şekil 34. GO, ZnO, CdS ve CdS/ZnO/grafen kompozitinin Raman spektrumları (Han *et al.* 2013).

ZnO, CdS ve grafen arasındaki elektronik etkileşimi daha fazla araştırmak için, fotoanotlar olarak çeşitli uygulamalar için yapay güneş ışığı altında fotoakım yoğunluk ölçümleri gerçekleştirildi. Şekil 35, sırasıyla CdS/ZnO/grafen, CdS/ZnO, CdS/grafen, ZnO/grafen, ZnO ve CdS fotoanotlar için her bir açma ve kapama işlemi için hızlı ve düzgün fotoakım tepkilerini göstermektedir. CdS/ZnO/grafen elektrodunun fotoakımının saf ZnO ve CdS elektrodunun fotoakımından yaklaşık 3-4 kat daha yüksek olduğunu açıkça görülür. Ayrıca, fotoakım o kadar kararlıdır ki belirgin bir fotoakım bozulması gözlemlenmez. Bu yüksek fotoakım cevabı; üçlü elektrodun yapısında bulunan ZnO, CdS ve grafen arasındaki sinerjik etkileşimin iyi olmasına, foto-indüklenmiş elektron-hol çiftlerinin yüksek ayırma verimliliğine ve daha düşük rekombinasyon hızına sahip olmasına atfedilir (Han *et al.* 2013).



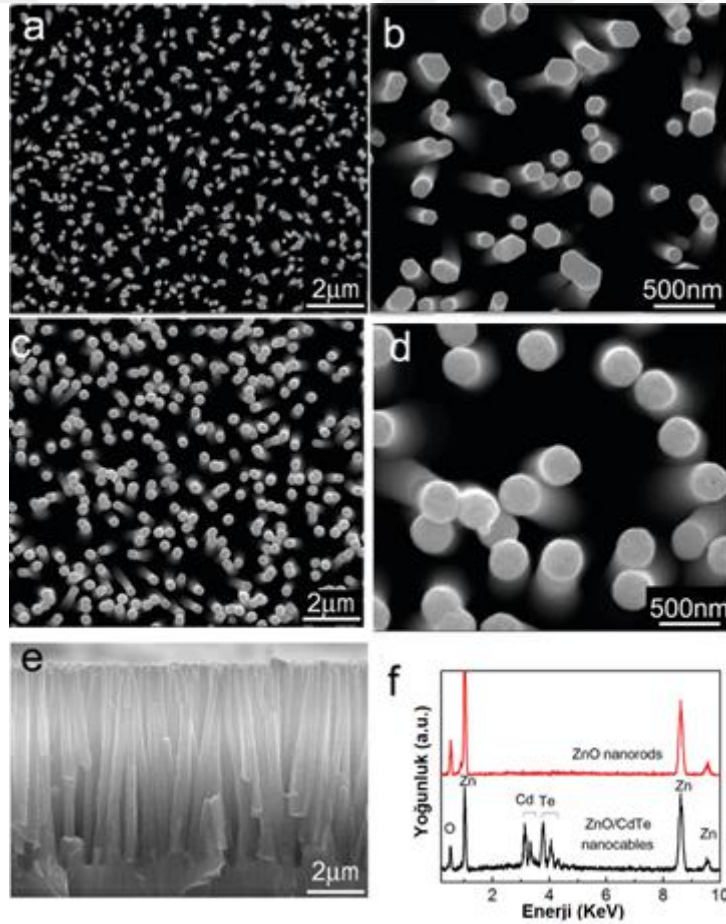
Şekil 35. Uygulanan potansiyel 0 V ile sülfid-sülfid elektrolit içindeki CdS/ZnO/grafen kompozit, CdS/ZnO, CdS/grafen, ZnO/grafen, tek CdS ve ZnO nanoparçacıklarının fotoakım tepkisi (Han *et al.* 2013).

CdTe Tabanlı Fotoanotların Sentezi ve Fotovoltaik Uygulamaları

CdTe güneş pili ince film fotovoltaik teknolojisi, geçen yüzyılın yetmişli yıllarının başında tanıtıldı ve şu anda dünyanın ilk 10 en iyi üreticisindeki tek ince film teknolojisi. Bunun nedeni, CdTe'nin çok sağlam ve kimyasal olarak oldukça kararlı olması ve ayrıca bu nedenle, geniş bir alanda üretim için çok ideal hale getiren çok çeşitli yöntemlerle biriktirilebilmesidir. CdTe, Shockley-Queisser limitine göre 1,5 eV'ye yakın bir optimum bant aralığına sahiptir, böylece 1 V'tan fazla açık devre voltajı ve 30 mA/cm²'den fazla kısa devre akım yoğunluğu ile yaklaşık %32 verimlilik sağlayabilir. CdTe güneş pilleri ilk kez 1972'de Bonnet ve Rabenhorst tarafından %6 verimlilik sağlayan bir CdS/CdTe heterojunction ile tanıtıldı. O zamandan beri, ince film CdTe temelli güneş pilleri, son yıllarda radikal bir şekilde değiştirilene kadar bu tip heterojunction ile imal edilmiştir. CdTe QD'leri hidrotermal, kimyasal buhar biriktirme, Spin-kaplama, vakum elektrodepozisyon, kimyasal banyo depolama ve SILAR gibi birçok yöntemle yarı iletken üzerine modifiye edilerek fotoanot malzemeler hazırlanmıştır (Romeo & Artegiani, 2021).

Wang (2014) nötr pH'a yakın bir elektrolitte ZnO nanoçubuk dizileri üzerinde elektrokimyasal yöntemi kullanarak -1 V sabit potansiyelde CdTe modifiye edilmiş ve hazırlanan fotoanot elektrodun fotoakım yoğunluğu performansı araştırmışlardır. CdTe, güneş radyasyonu spektrumunun tercih edilen aralığına uyan yüksek bir optik absorpsiyon katsayısına sahip olmasının yanı sıra ZnO ile tipik bir tip II bant hizalaması oluşturması fotojenere elektronların CdTe'den ZnO'ya etkili bir şekilde transferine izin verir. Sonuç olarak, şeffaf bir iletken substrat üzerindeki bir ZnO/CdTe fotoanot elektrotları, güneş pili uygulaması için büyük potansiyele sahip olabileceği düşünülmektedir (Wang *et al.* 2014).

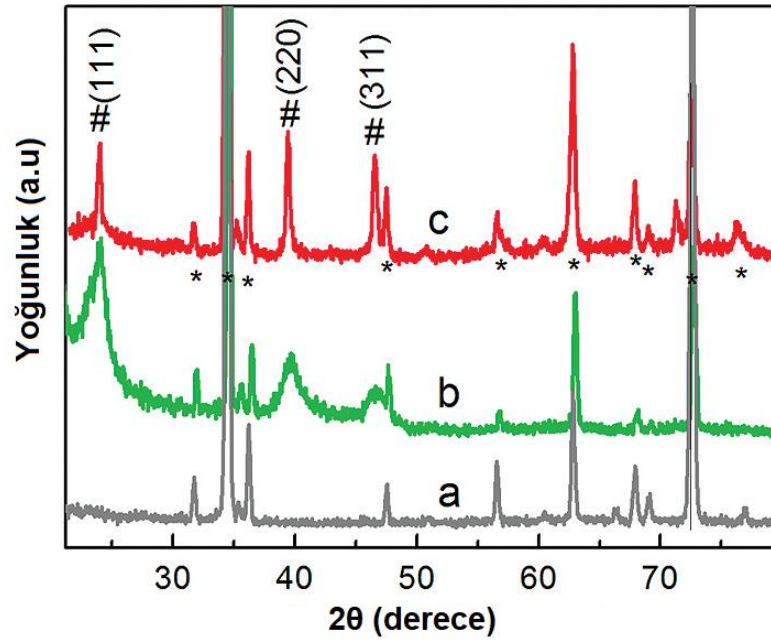
Şekil 36a ve b’de, bir ITO substratı üzerinde büyütülmüş ZnO nanoçubuk dizilerinin düşük ve yüksek büyütmeli alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerini göstermektedir. ZnO nanorod dizilerinin büyük ölçekli dikey büyümesi gerçekleştirilmiştir. Nano çubukların uzunluğu yaklaşık 7 μm 'dir ve ortalama çapları 147 nm'dir ve standart sapma 39 nm'dir. Nano çubuklar altıgen bir enine kesite sahiptir ve eksenel yön, heksagonal ZnO kristal yapısının c eksenini ile hizalanır. Toplam 3.5 C yük ile elektrodepozisyonundan sonra, ZnO nanoçubukları yoğun CdTe nanokabukları ile tamamen kaplanmıştır. Kabuk kalınlığı, 10 nm'lik bir standart sapma ile ~ 88 nm'dir. Kesitsel SEM görüntüsünde (Şekil 36e), CdTe kabuğu ZnO nanotellerinin uzunluğu boyunca oldukça homojendir. Elektrodepozisyonundan sonra nano kablo dizisinden alınan enerji dağılımlı X-ışını (EDX) spektrumu (Şekil 36f), 1'e yakın bir Cd/Te atomik oranı ortaya çıkarırken, TeO_3^{2-} ve Cd^{2+} 'nın ara element Te oluşmadan elektrokimyasal reaksiyonucu tek adımda gerçekleştiğini göstermektedir (Wang *et al.* 2014).



Şekil 36. Elektrodepozisyon (c ve d) tarafından farklı büyütmelerde üretilen ZnO nanoçubuk dizilerinin (a ve b) ve ZnO/CdTe nano kablo dizilerinin ITO üzerinde üstten görünüm SEM görüntüleri. Panel e, ITO üzerinde ZnO/CdTe nano kablo dizilerinin kesitsel SEM görüntüsünü gösterir ve panel f, ZnO nanorod dizilerinin ve ZnO/CdTe nano kablo dizilerinin EDX spektrumlarını gösterir (Wang *et al.* 2014).

Şekil 37, saf ZnO nanoçubuk dizilerinden (grafik a) ve biriktirildiği gibi (grafik b) ve sonradan tavllanmış (grafik c) ZnO/CdTe nano kablo dizilerinden alınan X-ışını kırınım (XRD)

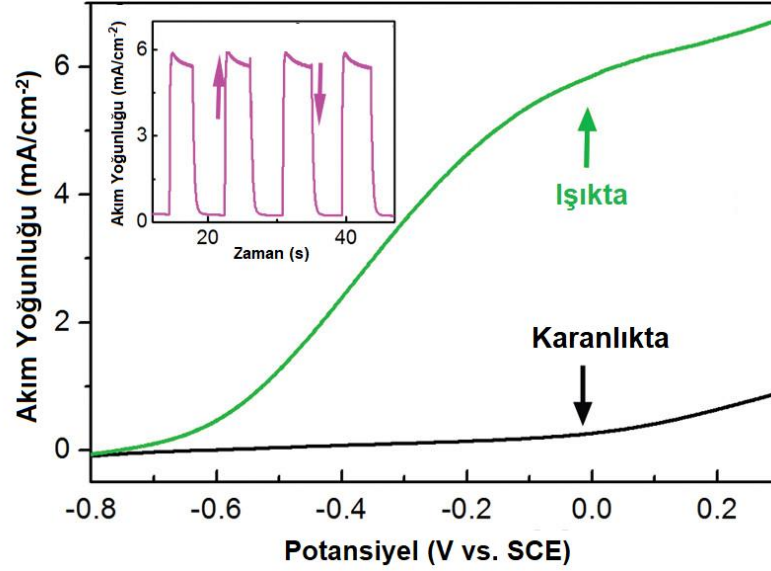
spektrumlarını gösterir. Saf ZnO nanoçubuk dizileri için, yıldızlarla işaretlenmiş sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201), (004) ve (202) düzlemlerindeki 10 kırınım pikleri wurtzite ZnO yapısına atfedilir (JCPDS dosya No. 74-534). Baskın (002) ve (004) tepe noktaları, ZnO nanoçubuklarının, ITO yüzeyine normal olan c eksenine oryantasyonu ile büyüdüğünü göstermektedir. CdTe'nin elektrodpozisyonundan sonra, altıgen ZnO nanoçubuklarından kırınım tepe noktalarına ek olarak üç yeni tepe noktası gözlenir. Bu üç geniş tepe noktası 23.96, 39.40 ve 46.53°'de merkezlenmiştir ve bunlar sırasıyla çinko-blende (ZB) CdTe'nin (111), (220) ve (311) düzlemlerine atfedilir (JCPDS dosya No. 65 -880). 1 saat boyunca 350 °C'de tavlandıktan sonra, CdTe kabuklarının kristalliliği, karşılık gelen XRD tepelerinin keskinleştirilmesiyle önerildiği gibi, büyük şiddeti ölçüde artırdığı açıkça gözlemlendi (Wang *et al.* 2014).



Şekil 38. (a) ZnO nanoçubuk dizilerinin ve (b) biriktirildiği gibi ve (c) ITO üzerinde tavlanmış ZnO/CdTe nano kablo dizilerinin XRD kırınım pikleri (Wang *et al.* 2014).

Şekil 39, hem karanlıkta hem de aydınlatma altında ölçülen tavlanmış ZnO/CdTe fotoanot elektrodunun akım yoğunluğuna karşı potansiyel (J-V) eğrilerini göstermektedir. Karanlıkta, J-V eğrisi, 0 V'luk bir potansiyelde ~0,2 mA/cm²'lik bir zayıf akım yoğunluğu ile tipik doğrultma davranışı gösterir. Hazırlanan ZnO/CdTe fotoanot elektrodun yapay güneş ışığı altında ~5.9 mA/cm²'lik büyük fotoakım yoğunluğu gözlemlendi. Bu, karanlıkta gerçekleştirilen ölçüme göre akım yoğunluğunda 30 kattan fazla bir artış göstermiştir. dikey olarak hizalanmış ZnO/CdTe nano kablo dizili fotoelektrotların üstün fotoelektrokimyasal özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Yoğun CdTe kabuğunun ve yüksek kaliteli CdTe/ZnO arayüzünün, görünür ışık aralığında emilimi büyük ölçüde arttırdığına ve yük ayrımını desteklediğine inanılmaktadır, bu da birlikte ölçülen etkileyici fotoakım ile sonuçlanır. Bu fotoakım ölçümleri

dikey olarak hizalanmış ZnO/CdTe nano kablo dizili fotoelektrotların üstün fotoelektrokimyasal özelliklere sahip olduğunu göstermektedir. Yoğun CdTe kabuğunun ve yüksek kaliteli CdTe/ZnO arayüzünün, görünür ışık aralığında absorbandsını büyük ölçüde arttırdığına ve yük ayrımını desteklediğine inanılmaktadır (Wang *et al.* 2014).



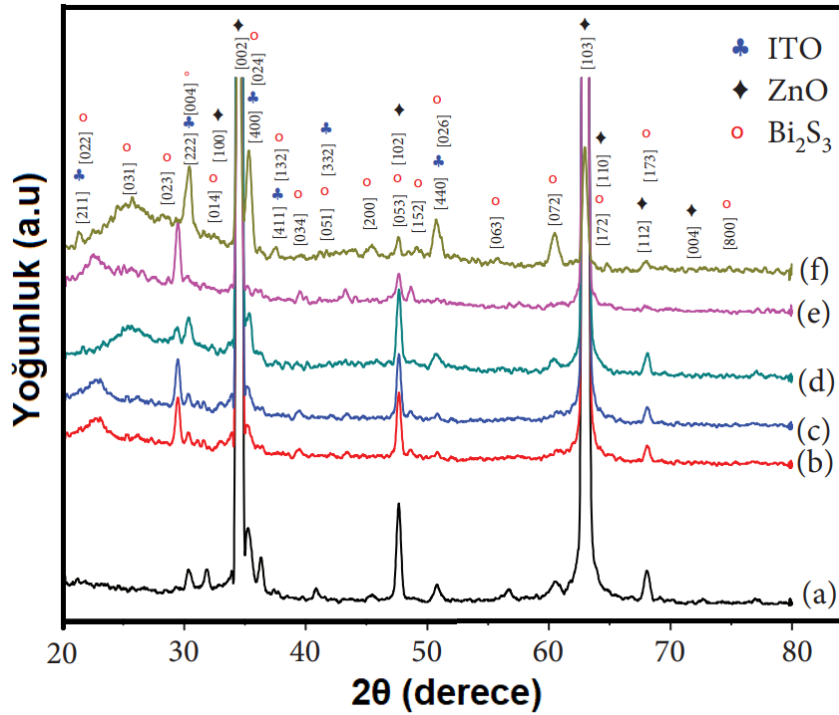
Şekil 39. Karanlıkta ve 100 mW/cm²'de AM 1.5 ışık aydınlatması altında ölçülen ZnO/CdTe nano kablo dizileri-ITO fotoelektrot için potansiyel eğrilere karşı akım yoğunluğu. Ek, SCE'ye karşı 0 V sabit bir potansiyelde AM 1.5 aydınlatmasının AÇIK-KAPALI döngülerine fotoakım tepkisini gösterir (Wang *et al.* 2014).

Bi₂S₃ Tabanlı Fotoanotların Sentezi ve Fotovoltaik Uygulamaları

Bi₂S₃ bileşik yarı iletkeni dar bant boşluklu enerji malzemeleri arasında, yüksek absorbands katsayısına (104 cm⁻¹) sahip dar bant boşluk enerjisine (~1.3-1.7 eV) sahip önemli malzemeler arasında yer almaktadır. Bu nedenle, Bi₂S₃, foto elektrokimyal hücrelerin fotodönüşüm verimliliğini yansıtan güneş spektrumundan kızılötesine görünür ışık verme yeteneğine sahiptir. Bu mükemmel özellikler Bi₂S₃'ü olağanüstü bir fotoiletken yarı iletken ve fotoelektrokimyasal hücrelerin, hidrojen algılama ve biyomolekül tespiti, sensörlerin, IR spektroskopisinin ve fotodiyot dizilerinin üretimi için önemli bir aday yapmaktadır. Bi₂S₃ literatürde kimyasal banyo biriktirme, solvotermal yöntem, hidrotermal yöntem, SILAR ve elektrodepozisyon gibi bir çok teknik kullanarak MeO elektrotlar üzerine modifiye edilmiştir (Balachandran & Swaminathan, 2013).

Al-Zahrani (2019) Basit bir hidrotermal yöntem kullanılarak ITO substrat üzerinde sentezlenen ZnO nano çubukları üzerine SILAR yöntemi ile Bi₂S₃ nanoparçacıkları modifiye etmişlerdir. Hazırladıkları ITO-ZnO/Bi₂S₃ fotoanot elektrodunu yapay güneş ışığı altında fotoakım performanslarını incelemişlerdir. SILAR çevrim sayısının bir fonksiyonu olarak hazırlanan ZnO NRAs/ITO ve Bi₂S₃/ZnO NRAs/ITO heteroyapılı ince filmlerin XRD kırınım

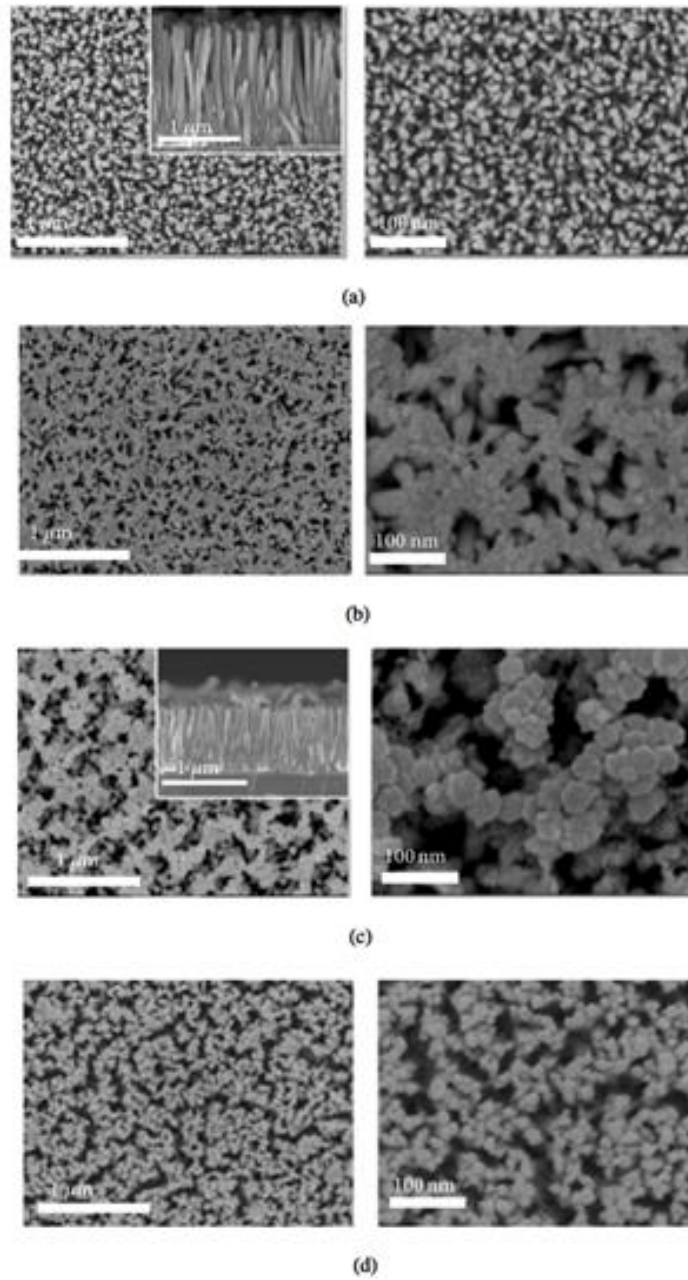
pikleri Şekil 40'da sunulmaktadır. ZnO NRA'ların XRD modelleri standart ZnO JCPDS: (00-003-0888) kart numarası ile iyi bir şekilde karşılaştırılmıştır. Ayrıca ZnO'nun altıgen yapıda olduğu ve ZnO NRA'ların ITO substratı üzerinde dikey büyümesini gösteren (002) boyunca güçlü bir şekilde yönlendirildiği kaydedildi. ZnO ait 31.77° , 34.65° , 36.25° , 56.60° ve 62.86° 'nin 2θ 'sinde bulunan kırınım tepe noktaları (100), (002), (102), (110) ve (103) düzlemlerine atfedilir. $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ NRAs/ITO filminde bulunan ek tepe noktalarının, JCPDS kartı (03-065-3884) ile eşleşen Bi_2S_3 'e ait olduğu gösterildi; yapının ortorombik olduğu kaydedilmiştir. $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ NRAs/ITO için alınan XRD karakterizasyonu incelendiğinde (022), (031), (023), (004), (024), (132), (034), (051), (200), (053), (152), (026), (063), (072) ve (172) yönelime ait pikler Bi_2S_3 'e atfedilir. Bu piklerin dışında olan kırınım pikleri ITO substratı ait olduğu kaydedildi. Ek olarak, kırınım zirvelerinde kayda değer bir kayma olmadı, diğer kristal safsızlıklar gözlemlenmedi. Bu bulgu, SILAR reaksiyonunun iyi kristalleşme heteroyapılı ince filmler oluşturmak için etkili bir yaklaşım olduğunu kanıtlayabilir (Al-Zahrani *et al.* 2019).



Şekil 40. (a) ZnO NR'lerin (b) 3 döngü, (c) 5 döngü, (d) 7 döngü, (e) 9 döngü ve (f) 11 farklı SILAR döngülerinde döngüden oluşan $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ NRs/ITO fotoanotlara ait X-ışını kırınım pikleri (Al-Zahrani *et al.* 2019).

Elde edilen ince filmlerin yüzey morfolojisi, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) kullanılarak incelenmiştir. Şekil 41, ZnO NRA'lar ve $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ NRAs/ITO'nun üstten görünüş yüzey morfolojisini iki farklı büyütmede göstermektedir. Bu mikrograflar, 30.07 nm ZnO NRA'ların altıgen kristalini göstermektedir. Şekil 41b'de ZnO NRA'ların tüm yüzeyinde Bi_2S_3 'ün küçük nano yapısının dekorasyonunu göstermektedir. Daha yüksek büyütme, Bi_2S_3 nanoparçacıklarının, nanoçubukların yapısını değiştirmeden ZnO NRA'lar

üzerinde nasıl homojen bir şekilde dağıldığını ve homojen bir şekilde kaplandığını gösterir. Şekil 41b-d'deki yüksek büyütmeli görüntülerde SILAR çevrim sayısı artırıldığında (3, 7, 11 çevrim) ZnO NR'lerin yüzeyinin daha pürüzlü hale geldiğini ve Bi₂S₃ tarafından tamamen kaplandığını ortaya koymaktadır. SILAR çevrim sayısı 11 döngüye yükseltildiğinde, Bi₂S₃ miktarının artmasının bir sonucu olarak, ZnO NR'ler arasındaki boşluğu etkilemiş olabilecek bir aglomerasyon göstergesi vardır. Bu FESEM karakterizasyonu XRD yapısal analizi destekleyerek hidrotermal yöntem kullanılarak hazırlanan ZnO NR'ları üzerine SILAR yöntemi ile Bi₂S₃ nanoparçacıkların başarılı bir şekilde modifiye edildiğini göstermektedir (Al-Zahrani *et al.* 2019).

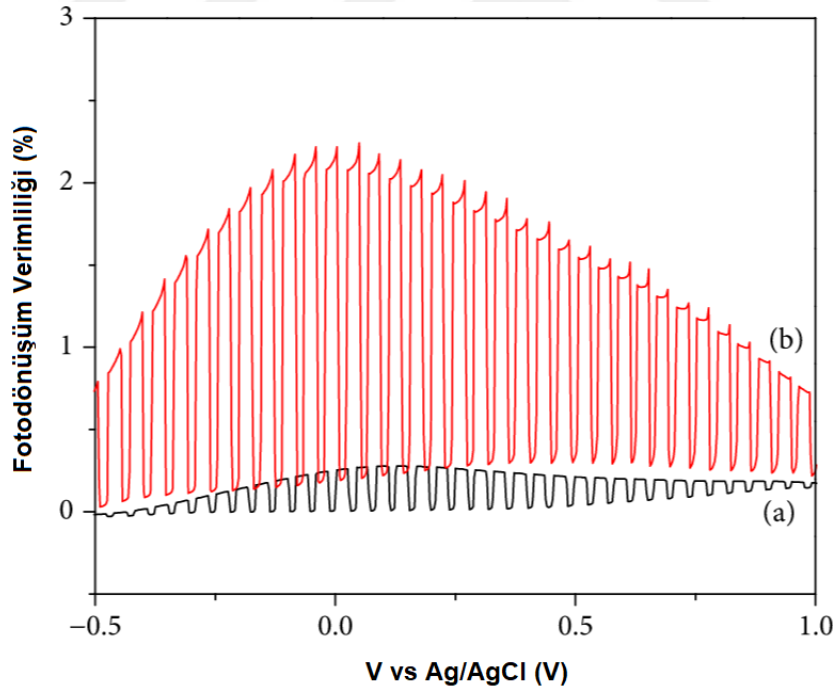


Şekil 41. (a) Boş ZnO NRA'ların (b) 3 çevrim, (c) 7 çevrim ve (d) 11 çevrimde Bi₂S₃ npleri ile modifiye edilmiş ZnO NRA'ların düşük ve daha yüksek büyütmede FE-SEM görüntüleri, örneklerin (a, c) kesitleri, şekillerin eklerinde gösterilmektedir (Al-Zahrani *et al.* 2019).

Hazırlanan fotoanodun fotoenerjinin kimyasal enerjiye fotodönüşüm verimliliği (η :%) aşağıdaki denklem kullanılarak tahmin edilmiştir.

$$\eta = \frac{J_{ph}(1.23-V_{app})}{P_{in}} \times 100\%,$$

Burada J_{ph} ($J_{ph} = J_{aydınlıkta} - J_{karanlıkta}$), cinsinden elde edilen fotoakım yoğunluğunu (mA/cm^2) belirtir; V_{app} (V), Ag/AgCl'ye karşı fotoanoda uygulanan voltajı ifade eder. Ek olarak P_{in} , aydınlatma kaynağının güç yoğunluğunu ifade eder (mWcm^{-2}). Elde edilen en yüksek fotodönüşüm verimliliği değeri, Şekil 42'de gösterildiği gibi, boş ZnO NRA'lar/ITO'ya (%0.25) kıyasla 7 SILAR çevrim sayısında üretilen $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ NRA'lar için %1.67 idi. Böylece $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ NRA (7 çevrim) elektrotu, ZnO NRA elektrotuna kıyasla yaklaşık 7 kat daha fazla fotodönüşüm verimliliği sağlar. Bunun nedeni, Bi_2S_3 nanoparçacıklarının (7 çevrim) görünür ışığın verimli bir şekilde absorplamasına katkıda bulunan ZnO NRA'lar üzerinde tek tip birikmesidir. 7 SILAR çevrim sayısında hazırlanan Bi_2S_3 'ün, ZnO NRA'lar için mükemmel bir ışığa duyarlılaştırıcı olarak sunulabileceği QDSSC'lerde kullanılabilecek uygun fotoanot malzemesi sonucuna varılabilir (Al-Zahrani *et al.* 2019).



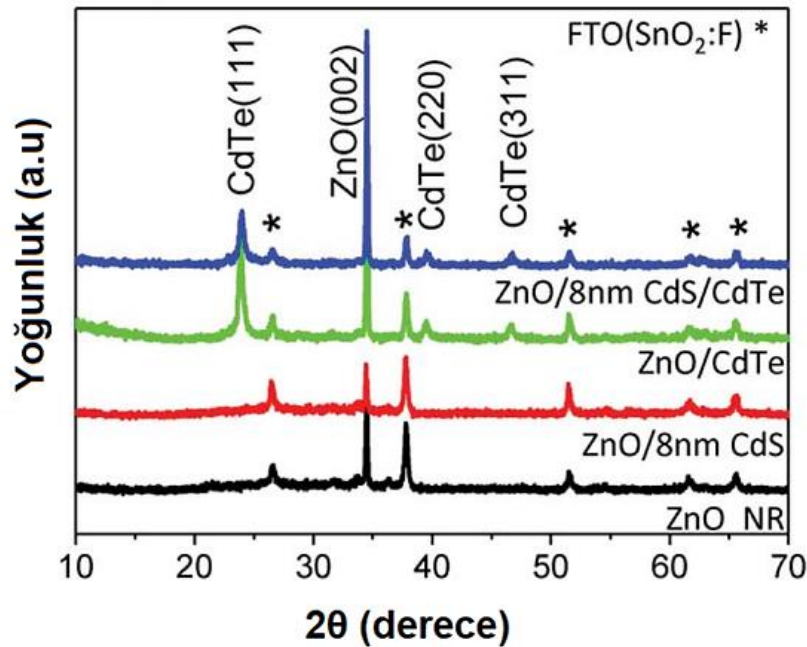
Şekil 42. Uygulanan voltajın Ag/AgCl'ye karşı (a) çıplak ZnO NRAs/ITO; (b) 7 SILAR çevrim sayısında hazırlanan $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ NRA'ların 0.1 M Na_2SO_3 ve 0.1 M Na_2S elektrolit karışımı içinde 100 mWcm^{-2} aydınlatma yoğunluğu altında alınan fotoakım ölçümü (Al-Zahrani *et al.* 2019).

CdS/CdTe Tabanlı Fotoanotların Sentezi ve Fotovoltaik Uygulamaları

CdTe, düşük maliyetle geniş alanlı güneş pilleri üretmek için en umut verici yarı iletken ince film malzemelerinden biridir. Bu malzemeye artan ilgi, son yıllarda CdS/CdTe güneş

pilleri üzerine çok sayıda çalışmaya yol açmıştır. Zhang (2014) ZnO üzerine SILAR yöntemi ile CdS/CdTe ikili duyarlaştırıcıları depozisyon ederek fotoanotlar hazırlamışlardır. Bu çalışmalarında farklı boyutlarda (nm) CdS modifiye ederek hazırlanan güneş pillerinin I-V ölçümleri ile dönüşüm verimlerini incelemiştir. ZnO/CdS/CdTe fotoanotları ile tasarladıkları güneş pillerinin ZnO/CdS ve ZnO/CdTe fotoanotları tabanlı güneş pillerinden daha yüksek performans gösterdiğini bildirildi (Zhang *et al.* 2014).

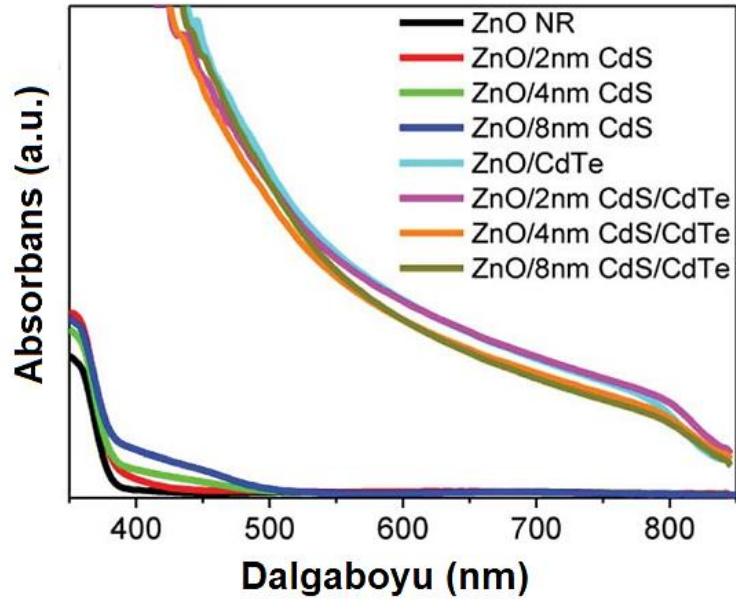
Şekil 43'de sentezlenen boş ZnO, CdS/ZnO (8 nm) numunelerinin ve tavlanan CdTe/ZnO ve CdS/ZnO/cdTe örneklerinin yapısal analizi için alınan XRD spektrumlarını gösterilmektedir. Çıplak ZnO numunesi için, FTO substratının birkaç kırınım tepe noktası dışında, sadece ZnO (002) tepe noktası bulunabilir, bu da ZnO NR'lerinin baskın olarak c eksenini oryantasyonu boyunca büyüdüğünü gösterir. CdS arayüzey tabakasının kalınlığı tespit edilemeyecek kadar ince olmasından dolayı CdS/ZnO örneğinin XRD spektrumları, boş ZnO'nunkine benzemektedir. CdTe tabakasının ZnO ve ZnO/CdS NR'lere biriktirilmesi sonucu alınan XRD karakterizasyonunda (111), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelen sırasıyla 23.74, 39.40 ve 46.42°'de üç yeni kırınım tepe noktası gözlenir ve bunlar çinkoblend (ZB) CdTe yapısına atfedilir (JCPDS dosya no. 65-1085) (Zhang *et al.* 2014).



Şekil 43. Çıplak ZnO, ZnO/CdS (8 nm), tavllanmış ZnO/CdTe ve ZnO/CdS (8 nm)/CdTe NR dizilerinin XRD desenleri (Zhang *et al.* 2014).

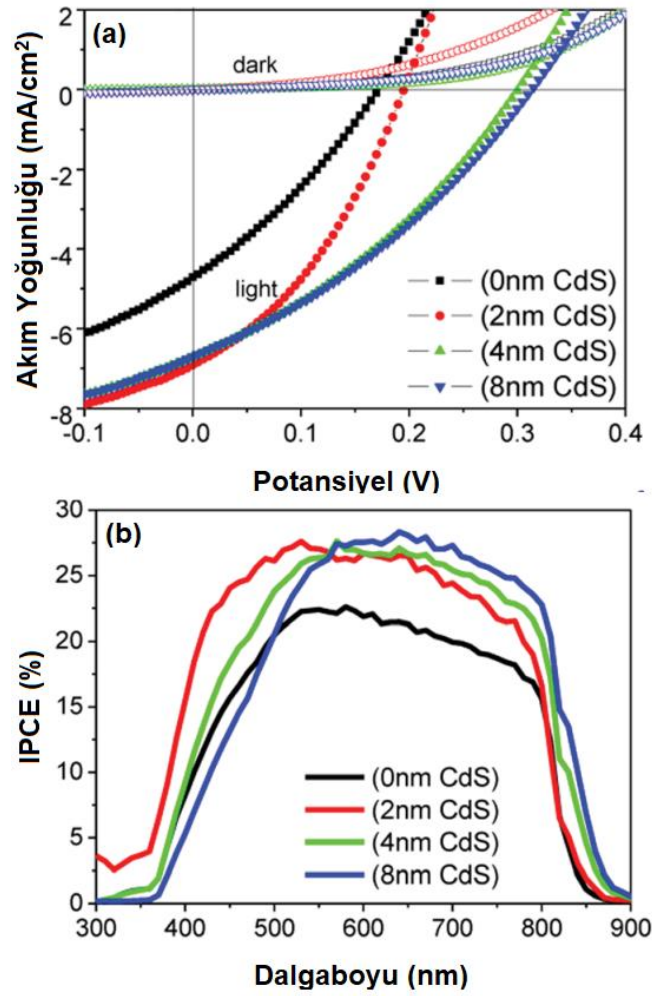
Şekil 44'de, ZnO, ZnO/CdS (2, 4, 8 nm kalınlığında), tavllanmış ZnO/CdTe ve ZnO/CdS (2, 4, 8 nm)/CdTe fotoanotların UV-vis absorpsiyon spektrumlarını gösterilmektedir. Şekil 44'de verilen uv-vis spektrumlarında gösterildiği gibi boş ZnO elektrodu 380 nm'de bir absorpsiyon

pikine sahiptir. Yapıya ince bir CdS modifiye edildikten sonra absorpsiyon kenarı 500 nm ye doğru kaymıştır. CdS kalınlığı arttıkça daha fazla kırmızıya doğru kaymaktadır. Hem CdTe/ZnO hem de ZnO/CdS/CdTe örneklerinin absorpsiyonu 850 nm'den başladığı açıkça görülmektedir, bu da yığın CdTe yasak enerji aralığı ile tutarlıdır. Farklı kalınlıklarda modifiye edilen örneklerinin aynı absorpsiyona sahip olduğu görülmektedir bu CdTe QD'nın ışık absorpsiyonu için baskın bileşen olduğunu gösterir (Zhang *et al.* 2014).



Şekil 44. ZnO, CdS/ZnO (2, 4, 8 nm kalınlığında), tavlanmış CdTe/ZnO ve CdS/ZnO (2, 4, 8 nm)/CdTe örneklerinin UV-vis absorbans spektrumları (Zhang *et al.* 2014).

Arayüzey CdS modifikasyonunun güneş pillerinin performansı üzerindeki etkisini araştırmak için, ZnO/CdTe ve ZnO/CdS/CdTe NR'nin fotoanotlarından güneş pilleri üretildi. 0, 2, 4 ve 8 nm'lik farklı CdS katman kalınlıklarına sahip dört tip ZnO/CdS/CdTe tabanlı güneş pillerinin fotovoltaiik performansları karşılaştırmalı olarak incelendi. Şekil 45a ve b, bu üretilen güneş pillerin tipik akım yoğunluğu-potansiyel (J-V) eğrilerini ve gelen foton-elektron dönüşüm verimliliği (IPCE) spektrumlarını göstermektedir. J-V eğrileri karanlıkta (içi boş eğriler) ve 100 mW cm⁻²'lik AM 1.5G aydınlatması altında (düz eğriler) ölçülmüştür. Tasarlanan güneş pillerinin J-V ve IPCE ölçümlerinin ayrıntılı bilgileri Tablo 3'de (ESI) gösterilmektedir. Özellikle, Jsc ilk olarak ZnO/CdTe güneş pilleri için 4.74 mA cm⁻²'den ZnO/CdS (2 nm)/CdTe NRASC için 6.82 mA cm⁻²'ye yükselir ve daha sonra ZnO/CdS/CdTe (4 nm) ve ZnO/CdS (8 nm)/CdTe güneş pilleri için değişmemektedir. Bu, Şekil 45b'deki IPCE ölçümlerindeki tahmin edilen sonuçlarla tutarlıdır. IPCE sonuçları ile UV-vis analiz sonuçları karşılaştırıldığında CdTe katmanının fotondan elektrona dönüşümüne katkıda bulunan gerçekten baskın absorpsiyon malzemesi olduğu sonucuna varabiliriz (Zhang *et al.* 2014).



Şekil 45. Sırasıyla 0, 2, 4 ve 8 nm CdS arayüzey katmanlarından oluşan tipik ZnO/CdS/CdTe güneş pillerinin (a) J–V eğrileri ve (b) IPCE spektrumları (Zhang *et al.* 2014).

Tablo 3. Farklı CdS kalınlığında hazırlanan fotoanot tabanlı güneş pilinin I-V parametreleri

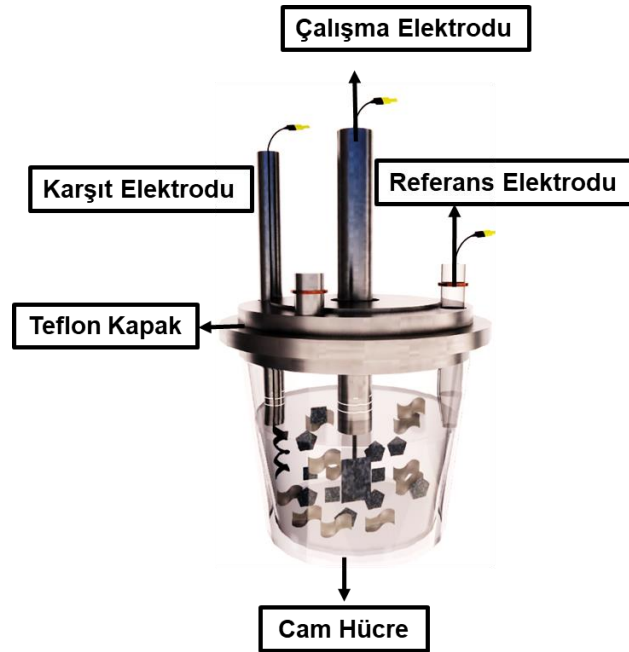
CdS kalınlığı	Jsc (mA·cm ⁻²)	Voc (mV)	FF (%)	η (%)
(0-nm CdS)	4.74 ± 0.59	165 ± 9	30.5 ± 0.66	0.24 ± 0.04
(2-nm CdS)	6.82 ± 0.26	203 ± 28	35.4 ± 1.01	0.49 ± 0.10
(4-nm CdS)	6.82 ± 0.30	306 ± 14	34.7 ± 1.97	0.72 ± 0.08
(2-nm CdS)	6.47 ± 0.35	312 ± 12	33.4 ± 0.75	0.67 ± 0.04

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyaller

Elektrokimyasal hücreler

Elektrokimyasal sistemlerde kullanılan hücreler, 2 yada 3 elektrotlu olmak üzere iki çeşittir. İki elektrotlu sistemlerde kullanılan materyallerin hem indirgenme hemde yükseltgenme potansiyellerin belirlenmemesi, potansiyel kontrol edilememesi ve zamanla potansiyeldeki değişmesi gibi dezavantajlardan dolayı elektrokimyasal çalışmalarında üç elektrotlu hücre sistemleri daha çok tercih edilmektedir. Geleneksel üç elektrotlu bir hücrede, aynı elektrolit çözeltisine üç farklı elektrot (çalışma, karşıt ve referans) yerleştirilir. Üç elektrotlu deneyler sırasında, çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrota göre ölçülürken, öncelikle çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında yük akışı (akım) meydana gelir. Potansiyostat hücre kablosu, sürücü ve algılama hatlarının uygun şekilde bağlanmasıyla üç elektrotlu deneyler için yapılandırılabilir. Üç elektrotlu hücre sisteminde referans elektrot ihmal edilebilir bir akım geçtiğinden, referans ve çalışma elektrotu (IR_U) arasındaki IR düşüşü genellikle çok küçüktür. Bu nedenle, üç elektrotlu sistemle referans potansiyeli çok daha karardır ve çözelti boyunca iR düşüşü için bir telafi edilir. Bu, çalışan elektrot potansiyeli üzerinde üstün kontrol anlamına gelir. Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan üç elektrotlu sistem şekil 46'da gösterilmektedir.



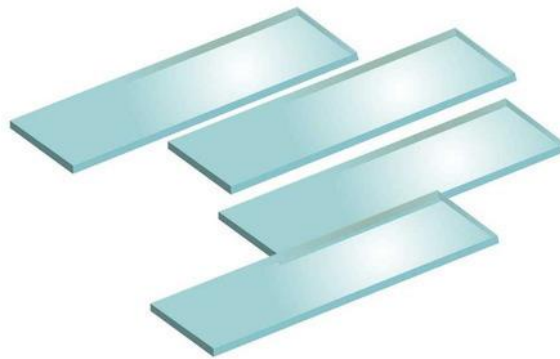
Şekil 46. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi.

Elektrotlar

Geleneksel üç elektrotlu bir hücrede, aynı elektrolit çözeltisine üç farklı elektrot (çalışma, karşıt ve referans) yerleştirilir. Üç elektrotlu deneyler sırasında, çalışma elektrotunun potansiyeli referans elektrota göre ölçülürken, öncelikle çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında yük akışı (akım) meydana gelir. Bu sistemlerde genellikle altın, platin, civa, grafit, flor veya indiyum katkılı kalay oksit cam malzemeler (FTO veya ITO) gibi elektrotlar çalışma elektrodu olarak kullanılmaktadır. Karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot ise doymuş kalomel veya Ag/AgCl elektrotlar kullanılmaktadır. Bu tez kapsamın da Ag/AgCl referans elektrot, Pt tel karşıt elektrot, çalışma elektrodu olarak FTO ve ITO cam elektrotlar kullanıldı.

Çalışma Elektrotları

Çalışma elektrodu, kontrol etmek veya araştırmak istediğimiz reaksiyonun gerçekleştiği yerdir. Sonuç olarak, bu elektrot dikkatli ve tekrarlanabilir şekilde hazırlanmalıdır. Elektron transferleri çalışma elektrotu ile çözelti arasındaki ara yüzde gerçekleşir. Gerçekleşen elektron transferi bir elektriksel akım oluşturur ve bu akıma faradayik akım denir. Çalışma elektrotu kolayca polarize olabilmeli, potansiyeli kolayca değişebilmelidir. İdeal olarak analit aktivitesine hızlı, tekrarlanabilir cevaplar vermeli ve analit ile uyumlu redoks davranışı sergilemelidir. Bir çalışma elektrotu malzemesinin seçimi, deneysel başarı için çok önemlidir. Ek olarak, malzemenin maliyeti, yüzey morfolojisi, bir ölçümün ardından yüzey yenileme kolaylığı ve toksisitesi de malzeme seçimindeki parametrelerdendir. Tez kapsamında şekil 47’de gösterilen çalışma elektrodu olarak cam yüzeyine kaplı ITO ve FTO substratları kullanılmıştır

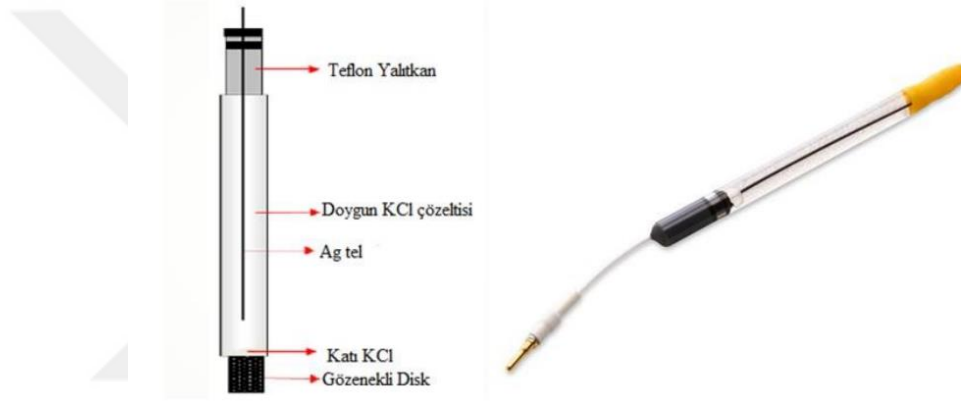


Şekil 47. İndium veya Flor katkılı kalay oksit (ITO veya FTO) çalışma elektrotları.

Referans Elektrotları

Bir referans elektrot, bir elektrokimyasal hücrede uygulanan veya ölçülen potansiyellere karşı yönlendirilen kararlı ve iyi tanımlanmış bir elektrokimyasal potansiyelle (sabit sıcaklıkta)

sahiptir. İyi bir referans elektrot bu nedenle polarize değildir, başka bir deyişle, böyle bir elektrotun potansiyeli küçük bir akım geçtiğinde sabit kalacaktır. İdeal bir referans elektrotun empedansının sıfır olduğu da söylenebilir. Pratikte polarize olmama sadece küçük akımlarda geçerlidir ve bu nedenle bir potansiyostat üzerindeki referans elektrot girişinin giriş empedansı mümkün olduğu kadar yüksek olmalıdır. Üç elektrotlu hücrelerde en yaygın kullanılan referans elektrotlar; doymuş kalomel elektrot (SCE), ve gümüş-gümüş klorür elektrottur (Ag/AgCl). Hem SCE hem de Ag/AgCl referans elektrotları, zamanla veya sıcaklıkla değişmeyen kararlı yarı hücre potansiyelleri sunar. SHE referans elektrotları elektrokimyasal hücre sistemlerinde kullanılması için atmosfer basıncı gibi değerleri sabit tutulması gerekir. Bunun yanı sıra cıvanın çevreye ve insan üzerine verdiği zararlardan dolayı çoğunlukla çalışmalarda Ag/AgCl referans elektrotları tercih edilmektedir.



Şekil 48. Ag/AgCl referans elektrodu

Cıva kullanımı çevreye ve sağlığa zararlı olduğundan dolayı çalışmalarda en çok tercih edilen elektrot Ag/AgCl referans referans elektrottur. Bu elektrot, doymuş bir KCl çözeltisi içinde AgCl ile temas halinde olan bir Ag telinden oluşur. Bu, 25°C'de SHE'ye karşı +0.197 Volt elektrot potansiyeli ile sonuçlanır. Yarı hücre tepkimesi Eşitlik 3.1 'de gösterildiği gibidir.



Karşıt Elektrotları

Karşıt (veya yardımcı) elektrotun kendisi ile çözeltideki bazı türler (hatta bazen çözücünün kendisi) arasında elektron aktarma gibi basit bir görevi vardır. Potansiyostat tarafından ölçülen akım aslında çalışmadan karşıt elektrotta akan akımdır ve WE/çözelti/CE sistemi, içinden yükün geçtiği tam bir devre olarak düşünülebilir. Karşıt elektrot, çalışma elektrotunda elektron transferinin herhangi bir şekilde engellenmesini önlemek için elektronları (çözeltideki moleküllere veya moleküllerden) hızlı bir şekilde aktarabilmelidir. Çalışma elektrotunda gerçekleşen yarı reaksiyonun yeterince hızlı gerçekleşmesini sağlamak için

genellikle karşıt elektrotun yüzey alanı çalışma elektrotununkinden daha büyük seçilir. Bu tez çalışmasında elektrokimyasal ölçümler ve elektrokimyasal sentez esnasında karşıt elektrot olarak platin tel kullanılmıştır.



şekil 49. Platin tel karşıt elektrotlar

  z c  ve Destekleyici Elektrolit

Elektrokimyasal  l  mler için bir çözeltinin en az üç bileşeni vardır: 1) araştırılan bileşik, 2)   z c  ve 3) destekleyici elektrolit. Döngüsel voltametri (CV) için, ilgili bileşiğin konsantrasyonu, çalışma elektrotunda bileşiğin elektron transfer hızına bağlı olarak 0,001 M ila 0,005 M arasında değişir. Konsantrasyon ne kadar yüksek olursa CV'nin sinyal-gürültü oranı o kadar iyi olur. Destekleyici elektrolit konsantrasyonu normalde 0.1 M'dir; hücre direncini ihmal edilebilir bir miktara düşürmek için yeterlidir.

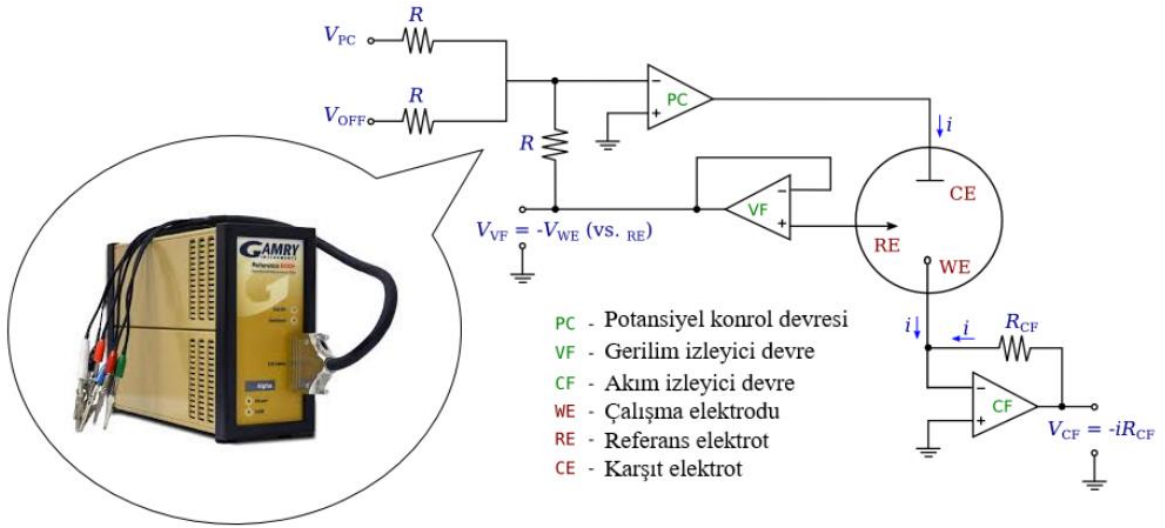
Kullanılan Kimyasallar

Bu  alışma kapsamında kullanılan kimyasalların listesi ve markaları aşağıda verilmiştir.

Kimyasal Adı:	Kullanım Yeri	Markası
Grafit Oksit	ERGO sentezi	Sigma-Aldrich
Zn(CH ₃ COO) ₂	ZnO sentezi	Sigma-Aldrich
Na(CH ₃ COO)	ZnO sentezi için Tampon	Sigma-Aldrich
KNO ₃	Elektrolit	Sigma-Aldrich
Cd(CH ₃ COO) ₂	Cd kaynağı (CdS ve CdTe)	Merck
Na ₂ S	S kaynağı	Merck
Bi(NO ₃) ₂	Bi Kaynağı	Merck
TeO ₂	Te kaynağı	Merck
NaBH ₄	TeO ₂ indirgeme için	Merck
EDTA	Kompleksleştirici	Sigma-Aldrich
CuSO ₄	Cu ₂ S karşıt sentezi için	Sigma-Aldrich
Na ₂ S ₂ O ₃	Elektrolit	Sigma-Aldrich
Pt Pasta	Pt karşıt sentezi için	Merck
KI	Elektrolit	Sigma-Aldrich
Na ₂ SO ₃	Elektrolit	Sigma-Aldrich
KCl	Elektrolit	Sigma-Aldrich

4.1.5. Potansiyostat

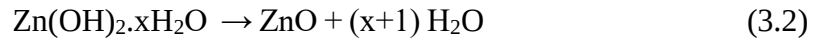
Bir potansiyostat, çok elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede çalışma elektrotunun potansiyelini kontrol etmek için tasarlanmış analitik bir araçtır . Potansiyostat, bu kapasitede çalışmasına izin veren birçok dahili devre içerir. Devreler potansiyelleri ve akımları üretir ve ölçer. Bu esnada çalışma ve karşıt elektrotlar arasında akım akar. Bir elektrot üzerinde meydana gelen bir reaksiyonun kinetiğini ve termodinamiğini anlamak, elektrokimyanın genel amacıdır. Ayrıca potansiyostatlar yardımıyla dönüşümlü voltametri (CV), doğrusal taramalı voltametri (LSV), kare dalga voltametrisi (SWV), kronoamperometri, kronokulometri), polarografi, potansiyel kontrollü kulometri ve potansiyel kontrollü elektroliz gibi birçok farklı teknik kullanılarak kalitatif ve kantitatif analizler yapılabilir. Üç elektrottan oluşturulan temel bir potansiyostat, tipik bir elektrokimyasal hücrede bulunan üç elektrota gösterilen bağlantılar ile Şekil 46'de gösterilmektedir.



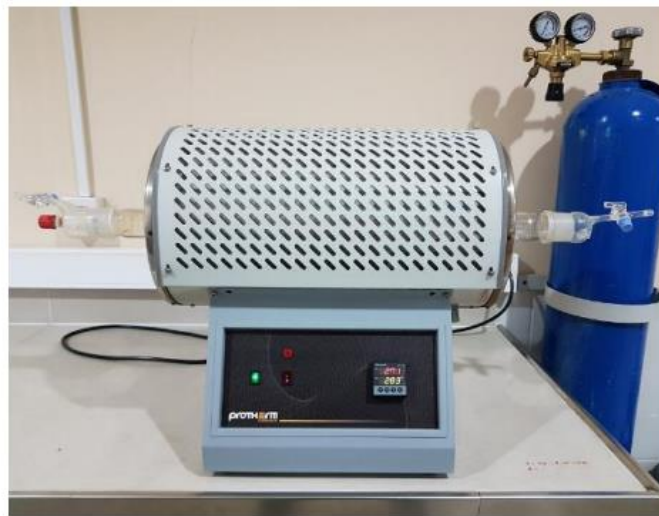
Şekil 50. Bir potansiyostat düzenek sistemi ve Gamry elektrokimyasal cihazı

Tavlama İşlemi

Tavlama, bir malzemenin fiziksel ve bazen de kimyasal özelliklerini değiştirerek farklı özellikler kazandırılarak işlenebilir hale getiren bir ısıtma işlemidir. Sentezlenen metal oksit deneylerinde ilk önce oluşan hidroksit yapılarını tavlama işleme tabii tutularak istenilen saf kristal yapısında metal oksitler sentezlenir. Bu işlem, sentezlenen metal hidroksitlerin yüzeyinde bulunan suyun yoğunlaşarak ortamdan uzaklaşması ile metal oksite dönüşmesiyle gerçekleşir. $Zn(OH)_2 \cdot xH_2O$ yapıları aşağıda gösterilen reaksiyon ile ZnO yapılarına dönüşür.



Bu tez kapsamında çalışmalarımızda tavlama işlemi şekil 47’de gösterilen Protherm marka termal tavlama fırını kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

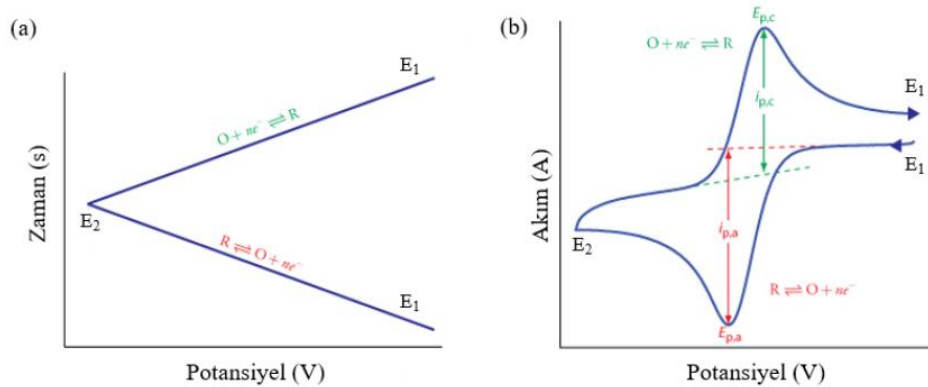


Şekil 51. Tavlama fırını

Yöntemler

Voltametri

Voltammetri, uygulanan bir potansiyel farkı altında bir kimyasalın mevcut tepkisinin incelenmesidir. Voltametri, her biri bize elektron eklenmesi (indirgenme) ve elektron kaybının (oksidasyon) kinetiği ve termodinamiği hakkında bilgi verebilecek bir dizi farklı yöntemi kapsar. Bu genellikle potansiyostat adı verilen ve bu ölçümler için elektrot reaksiyonunun bir sonucu olarak akan akımı ölçerken bir referans elektrota (Ag/AgCl gibi) göre çalışan elektrota değişken potansiyeller uygulayabilen bir aletle yapılır. Özel yöntemle bağılı olarak, indirgeyici ve/veya oksitleyici potansiyellerin uygulanması mümkündür. Bir azalma meydana geldiğinde, akıma katodik akım denir. Oksidasyon meydana geldiğinde, akıma anodik akım denir. Farklı voltametrik yöntemler, farklı voltaj profillerini içerir. Voltametrik yöntemler, günümüzde kullanılan en yaygın elektrokimyasal yöntemlerden bazılarıdır. Çeşitli voltametrik yöntemler vardır. Bunlar; anodik sıyırma voltametrisi (ASV), doğrusal süpürme voltametrisi ve döngüsel voltametri (CV). Döngüsel voltametri şekil 52’de gösterildiği gibi akımı izlerken, çalışan bir elektrotta uygulanan potansiyelin hem ileri hem de geri yönlerde (bazı tarama hızlarında) değiştirilmesine dayanır. Örneğin, ilk tarama, anahtarlama potansiyeline göre negatif yönde olabilir. Bu noktada tarama tersine çevrilir ve pozitif yönde yürütülür. CV’de tarama hızları, uygulanan potansiyelde bir artış ve ardından başlangıç voltajına geri dönüş ile birlikte tipik olarak 10 mV/s ila 100.000 V/s arasında değişebilir. Bu, bir anodik veya katodik tarama olarak gerçekleştirilebilir ve incelenen sisteme göre değişir.



Şekil 52. Dönüşümlü voltametri tekniğinde (a) zaman-potansiyel sonucunda (b) oluşan akım-potansiyel grafiği (voltamogram)

Döngüsel bir voltamogramdaki önemli parametreler sırasıyla katodik ve anodik tepe noktalarının tepe potansiyelleri (E_{p,c}, E_{p,a}) ve tepe akımlarıdır (i_{p,c}, i_{p,a}). Elektron transfer işlemi diğer işlemlerle (difüzyon gibi) karşılaştırıldığında hızlıysa, reaksiyonun elektrokimyasal olarak tersinir olduğu söylenir ve tepe noktası ayrılması şu şekildedir:

$$DE_p = E_{pa} - E_{pc} = 2.303 RT/nF \quad (3.3)$$

Bu nedenle, 25 °C'de n elektronlu tersinir bir redoks reaksiyonu için DE_p, bir elektron için 0.0592/n.V veya yaklaşık 60 mV olmalıdır. Pratikte, hücre direnci gibi faktörler nedeniyle bu değere ulaşmak zordur. Yavaş elektron transfer hızı nedeniyle tersinmezlik, tek elektronlu bir reaksiyon için örneğin 70 mV'den daha büyük DE_p > 0.0592/n V ile sonuçlanır.

Tersinir bir çift için resmi indirgeme potansiyeli (E°) şu şekilde verilir:

$$E^{\circ} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (3.4)$$

Tersinir bir reaksiyon için, konsantrasyon, Randles–Sevcik ifadesiyle (25 °C'de) tepe akımıyla ilişkilidir:

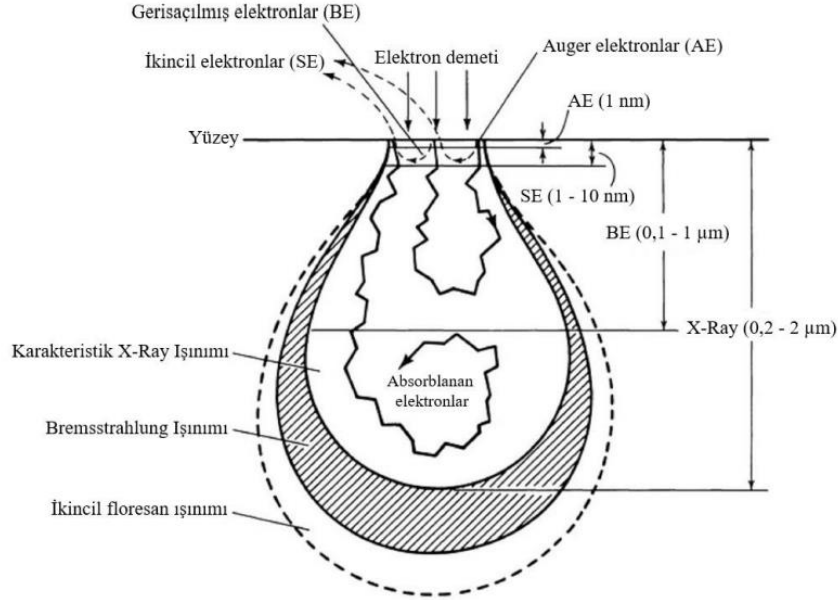
$$\dot{I}_p = 2.686 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot c^0 \cdot D^{1/2} \cdot n^{1/2} \quad (3.5)$$

burada İ_p amper cinsinden tepe akımıdır, A elektrot alanıdır (cm²), D difüzyon katsayısıdır (cm².s⁻¹), c⁰ ise mol.cm⁻³ cinsinden konsantrasyondur ve son olarak n ise V.s⁻¹ cinsinden tarama hızıdır. Tez kapsamında döngüsel voltametrik tekniği kullanılarak ITO ve FTO üzerine metal oksitlerin ve kuantum duyarlaştırıcıların depozisyonu için gerekli olan potansiyeller belirlenmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), katı nesnelerin yüzeylerini doğrudan incelemek için tasarlanmış, numune üzerinde düzenli olarak taranan bir elektron probu olarak nispeten düşük enerjili odaklanmış elektron demetini kullanan elektron mikroskobu tipi. Elektron ışınının etkisi, numune yüzeyinden yüksek enerjili geri saçılan elektronların ve düşük enerjili ikincil elektronların emisyonunu uyarır. Bu ikincil elektronların açısı ve hızı, nesnenin yüzey yapısı ile ilgilidir. Bir dedektör ikincil elektronları yakalar ve bir elektronik sinyal üretir. Bu sinyal güçlendirilir ve bir monitörde görülebilen bir video tarama görüntüsüne veya kaydedilip daha fazla işlenebilen dijital bir görüntüye dönüştürülür. Elektron-örnek etkileşimlerinden türetilen sinyaller numuneyi oluşturan malzemelerin dış morfolojisi (doku), kimyasal bileşimi ve kristal yapısı ve oryantasyonu dahil numune hakkındaki bilgileri ortaya çıkarır. SEM analizi "tahribatsız" olarak kabul edilir; yani elektron etkileşimleri tarafından üretilen x-ışınları numunenin hacim kaybına yol açmaz, bu nedenle aynı malzemeleri tekrar tekrar analiz etmek mümkündür. SEM'de inceleme için ayrıntılı numune hazırlama teknikleri gerekli değildir ve büyük ve hacimli numuneler yerleştirilebilir. Numunenin elektriksel olarak iletken hale getirilmesi arzu edilir; aksi takdirde net bir görüntü elde edilemez. İletkenlik genellikle altın gibi 50-100 angstrom kalınlığındaki bir metal filmi vakumda numune üzerine

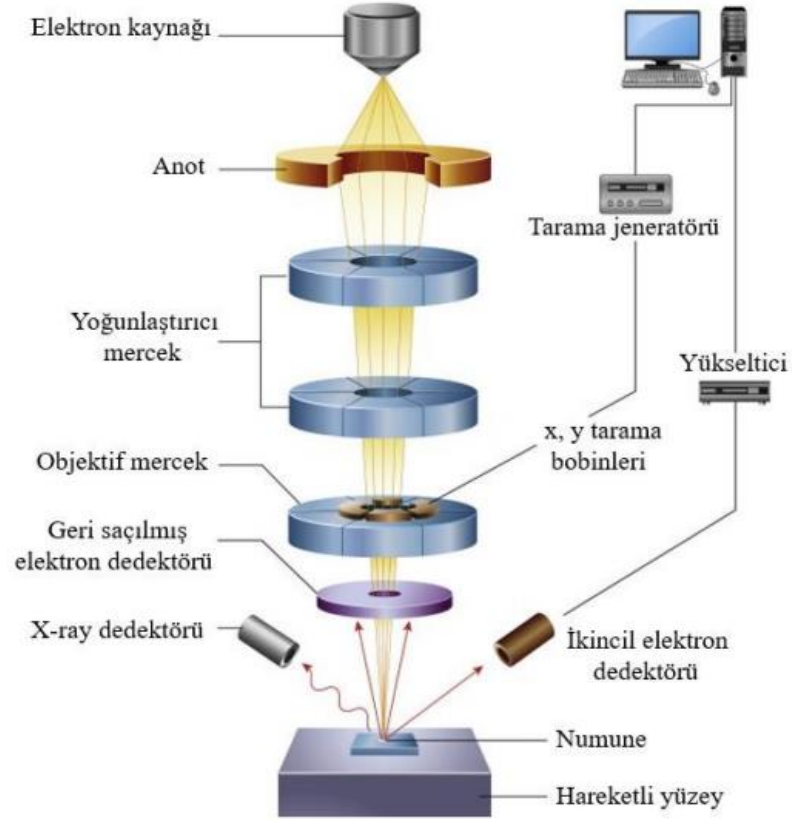
buharlaştırarak elde edilir (böyle bir kalınlık yüzey detaylarının çözünürlüğünü maddi olarak etkilemez). Bununla birlikte, SEM 1-3 kilovolt enerjide çalıştırılabilirse, iletken olmayan numuneler bile metalik bir kaplamaya gerek kalmadan incelenebilir. Şekil 53’da SEM deki madde elektron etkileşimi gösterilmektedir



Şekil 53. SEM'deki elektron-madde etkileşimi

Geri saçılan elektronlar (BSE), elastik saçılma ile numuneden saçılan yüksek enerjili elektronlardır. SE'lerden çok daha yüksek enerjiye sahip oldukları için numune içinde daha derin yerlerden ortaya çıkarlar ve sonuç olarak BSE görüntülerinin çözünürlüğü SE görüntülerinden daha azdır. Daha büyük atomlar (yüksek atom numaralı), hafif atomlardan (düşük atom numaralı) çok daha güçlü elektron saçıcılarıdır ve bu nedenle daha yüksek sinyal üretirler. Dedektöre ulaşan BSE sayısı atom numaralarıyla orantılıdır. BSE sayısının atom numarasına olan bu bağımlılığı, numunenin bileşimi hakkında bilgi taşıyan görüntüleme sağlayarak farklı fazlar arasında ayırım yapılmasına yardımcı olur. BSE'ler farklı kimyasal bileşimlere sahip alanlar arasındaki kontrastı tespit etmek için kullanılır. BSE görüntüleri ayrıca kristalografi, topografi ve numunenin manyetik alanı hakkında değerli bilgiler sağlayabilir.

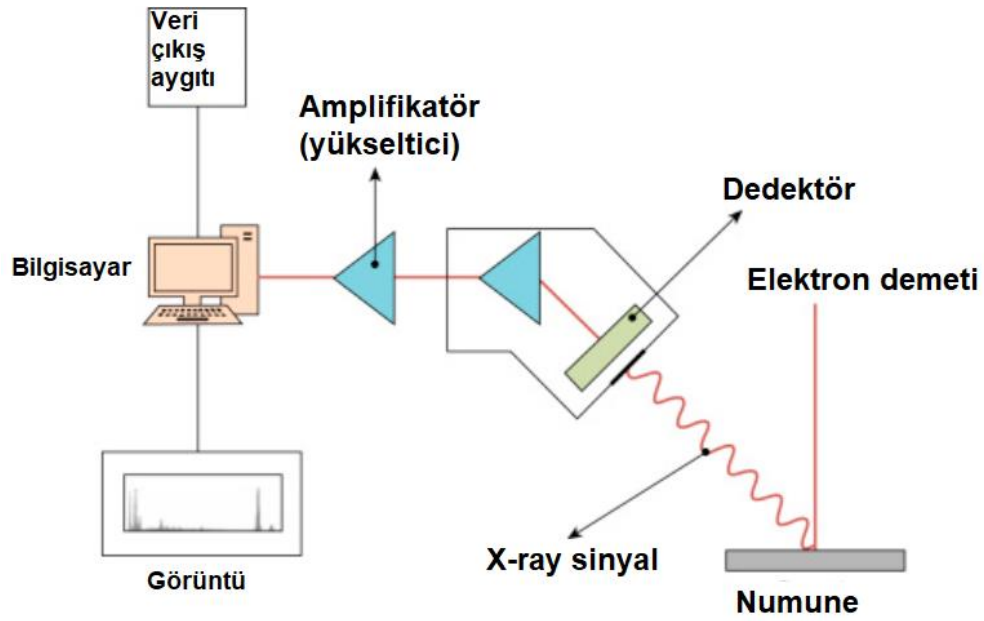
BSE'lerin aksine, SE'ler numunenin yüzeyinden veya yüzeye yakın bölgelerinden kaynaklanır. Birincil elektron ışını ile numune arasındaki esnek olmayan etkileşimlerin bir sonucudur ve BSE'lerden daha düşük enerjiye sahiptirler. SE'ler, numune yüzeyinin topografyasının incelenmesi için çok faydalıdır.



Şekil 54. SEM cihazının iç diyaznı

Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS)

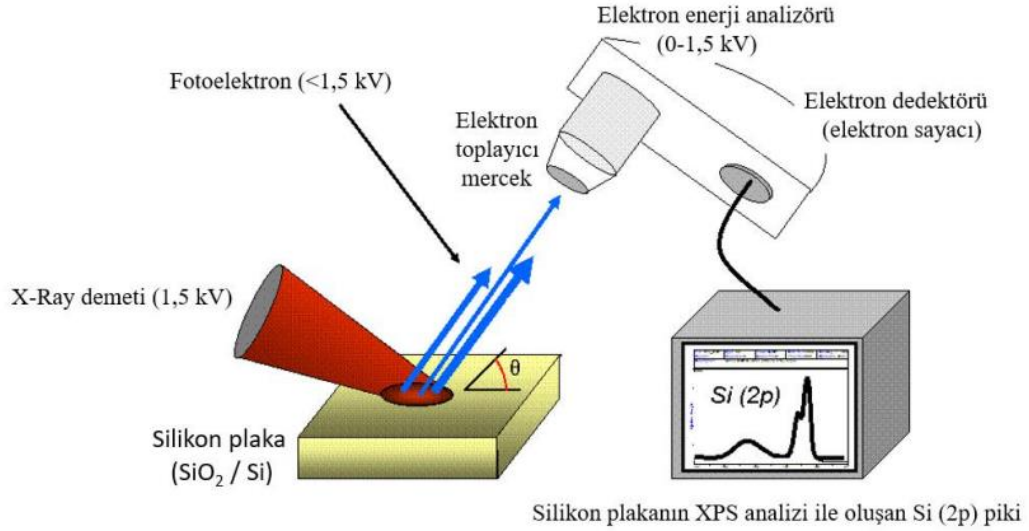
Enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDS, EDX veya EDXA olarak da bilinir), kullanıcının istenen bir örneğin elementel bileşimini analiz etmesini sağlayan güçlü bir tekniktir. EDS'nin çalışmasına izin veren ana çalışma prensibi, yüksek enerjili elektromanyetik radyasyonun (X-ışınları) bir atomdan 'çekirdek' elektronları (en dış kabukta olmayan elektronlar) çıkarma kapasitesidir. Bu ilke, salınan ışığın frekansı ile atomun atom numarası arasında doğrudan bir ilişki olduğunu belirleyen Moseley Yasası olarak bilinir. EDS, bir dizi üç ana parça ile çalışır: bir emitör, bir toplayıcı ve bir analizör. Bu parçalar ayrıca tipik olarak SEM veya TEM gibi bir elektron mikroskobu ile donatılmıştır. Bu üç parçanın kombinasyonu, hem kaç tane X-ışınlarının salındığının hem de bunların enerjisinin (yayılan ilk X-ışınlarının enerjisine kıyasla) analizini sağlar. Bu prosedür, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi veya EDS olarak adlandırılır (Şekil 55).



Şekil 55. Temsili EDS cihazın dizaynı

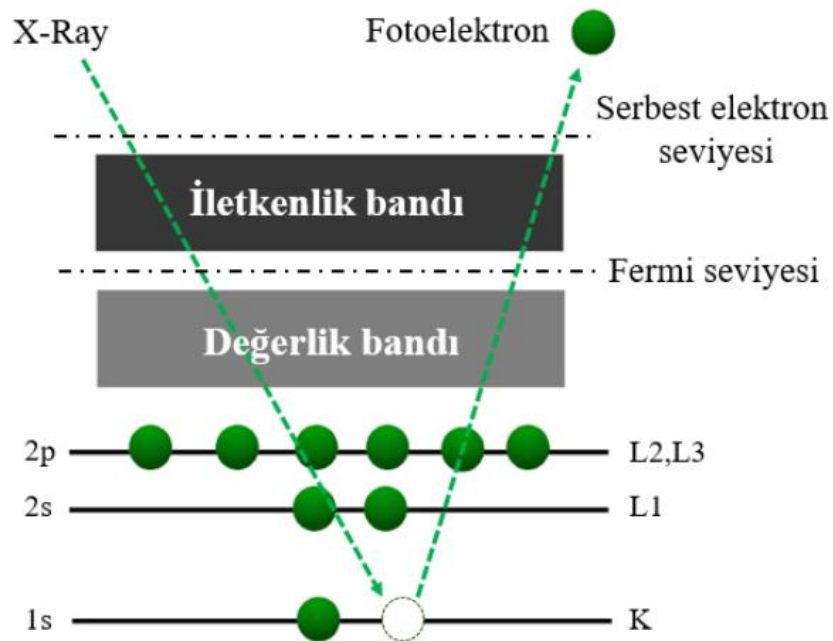
X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), bir malzemede bulunan veya yüzeyini kaplayan elementlerin yanı sıra kimyasal durumlarını, genel elektronik yapısını ve malzemedeki elektronik durumların yoğunluğu tanımlayabilen fotoelektrik etkiye dayanan yüzeye duyarlı nicel spektroskopik bir tekniktir. XPS güçlü bir ölçüm tekniğidir çünkü yalnızca hangi öğelerin mevcut olduğunu değil, aynı zamanda hangi diğer öğelere bağlı olduklarını da gösterir. Teknik, yüzey boyunca element bileşiminin hat profili oluşturmada veya iyon ışını aşındırma ile eşleştirildiğinde derinlemesine profil oluşturmada kullanılabilir. Genellikle malzemelerdeki kimyasal süreçleri, alındıkları durumda veya bölünme, kazıma, ısıya, reaktif gazlara veya çözeltilere, ultraviyole ışığa maruz kaldıktan sonra veya iyon implantasyonu sırasında incelemek için uygulanır. XPS, elektron popülasyon spektrumlarının bir malzemeyi bir X-ışınları ışını ile ışınlayarak elde edildiği fotoemiyon spektroskopileri ailesine aittir. Kimyasal durumlar, kinetik enerjinin ölçümünden ve çıkarılan elektronların sayısından çıkarılır. XPS, yüksek vakum ($p \sim 10^{-6}$ Pa) veya ultra yüksek vakum ($p < 10^{-7}$ Pa) koşulları gerektirir.



Şekil 56. XPS karakterizasyon sisteminin dizaynı

XPS, yüzey bileşiminin nicel analizi için kullanışlıdır ve fotoelektronların bağlanma enerjilerinin tespiti yoluyla hidrojen ve helyum hariç tüm elementleri tespit edebilir. Fotoelektron hatlarının bağlanma enerjilerindeki küçük varyasyonların yanı sıra Auger hatları, uydu tepe noktaları ve çoklu bölünme kimyasal durumları tanımlamak için kullanılabilir. XPS, bir numunenin monoenerjetik yumuşak X-ışınları, en yaygın olarak Mg K α (çizgi genişliği $\approx$ 0,7 eV ile 1253,6 eV) veya Al K α (çizgi genişliği $\approx$ 0,85 eV ile 1486,6 eV) ile ışınlanmasıyla başlatılır. Birçok modern cihazda, Al K α X-ışını hattı bir monokrometre kullanılarak daha da daraltılır ($\approx$ 0,35 eV'ye kadar). Fotoemiyon ve Auger işlemlerinin şematik gösterimleri Şekil 57'de gösterilmiştir.



Şekil 57. XPS tekniğinde fotoelektronun oluşma şeması

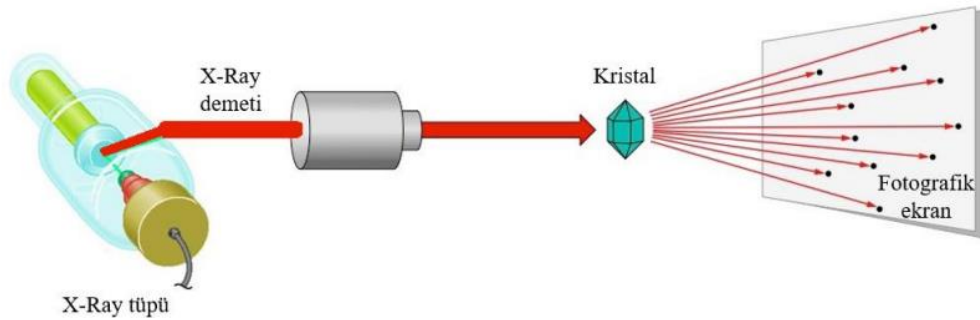
Bu tez kapsamında sentezlenen elektrotların yapısal analizi ve GO'nun elektrokimyasal olarak indirgenmesindeki fonksiyonel grupların yüzdesel dağılımlarındaki değişikliğin kontrolü için XPS spektrumu kullanılmıştır.

X-ışınları Kırınımı (XRD)

XRD, bir malzemenin kristal yapısını belirlemek için kullanılan bir tekniktir; bir numunenin kristallliğini ve yapısını doğrulamayı sağlar, ancak kimyasal yapı hakkında hiçbir bilgi vermez. XRD modellerinin takılması, malzeme kafes parametrelerinin, bir kristalin (veya tanenin) yöneliminin, kristal bölgelerdeki stresin ve numunedeki ikincil fazların hesaplanmasına izin verebilir. Genellikle bir toplu karakterizasyon tekniğidir ve ölçülen alan için ortalama bir kırınım modeli üretir. XRD, oda sıcaklığında ve basıncında uygulanabilen tahribatsız bir tekniktir. XRD'den alınabilecek bilgiler şunları içerir:

- Kristal bileşim ve faz saflığı; yarı kristal veya amorf malzemeler söz konusu olduğunda, kırınım grafiğinde geniş tümsekler gözlenir; niteliksel olarak tahmin edilebilen kristallik derecesi.
- Tozun kristalitleri çok küçükse, desenin tepe noktaları genişleyecektir. Bu genişlemeden, Debye-Scherrer denklemi ile ortalama bir kristalit boyutu belirlemek mümkündür.

XRD karakterizasyon tekniğinin çalışma prensibi Şekil 58'de şemada gösterilmiştir.



Şekil 58. XRD yönteminin temel prensibi olan fotoelektronun oluşma şeması

XRD spektroskopisi, 10^{-5} – 10^2 Å aralığında olan monokromatik X-ray tüpleri kullanılarak elde edilir. X-ışınları, elektron üretmek için bir filaman (genellikle tungsten) voltaj uygulanarak ısıtılır, saçılan elektronlar hedef anoda (Cu, Co, Fe) doğru hızlandırılarak ve hedef anot elektronlarla bombardıman edilerek üretilir. Elektronlar yeterli enerjiye sahip olduğunda, hedef anot malzemesinin iç kabuk elektronlarını söker ve dış kabuktan bir elektron, oluşan bu elektron boşluğunu doldurmak için iç kabuk seviyesine iner. Bu sırada karakteristik X-ışını spektrumları üretilir. Yayınlanan enerji, aşağıdaki eşitlikle verilir:

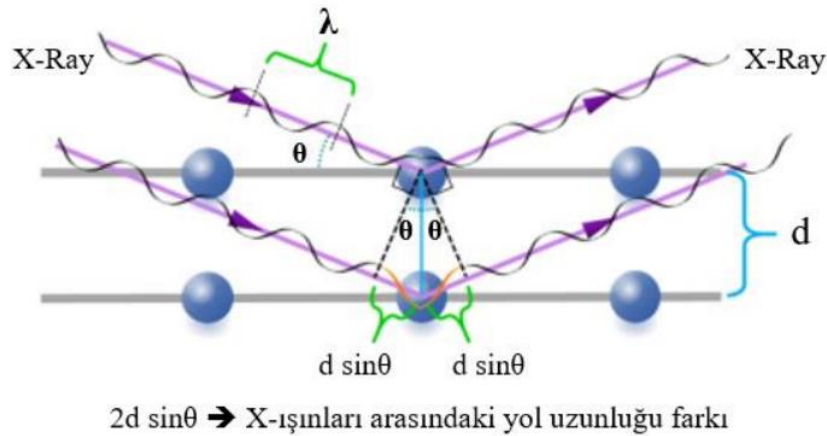
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.6)$$

Burada; h: Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s), c: ışık hızı (3×10^8 m/s), λ ise X-ışınının dalga boyudur.

Bragg kanunu olarak bilinen;

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (4.7)$$

eşitliği ise X-ışınlarının dalga boyu, ışının geliş açısı ve atomların kristal kafes düzlemleri arasındaki boşluk arasındaki genel ilişkiyi tanımlar (Eşitlik 3.7). Burada d, kırınım yapan düzlemler arasındaki boşluktur, θ gelen açıdır, n herhangi bir tam sayıdır ve λ ise ışının dalga boyudur. Bu özel yönler, yansıma adı verilen kırınım deseninde noktalar olarak görünür. Böylece, X-ışını kırınımı, düzenli bir saçıcı dizisine (kristal içindeki atomların tekrar eden düzenlenmesi) çarpan bir elektromanyetik dalgadan (X-ışını) kaynaklanır. Bragg kanununun temelini oluşturan kristal düzlemlerde X-ışını kırınımı oluşumu ve kırınım olayında X-ışınlarının katettiği mesafeler arasındaki bağıntı Şekil 59'da verilmiştir.

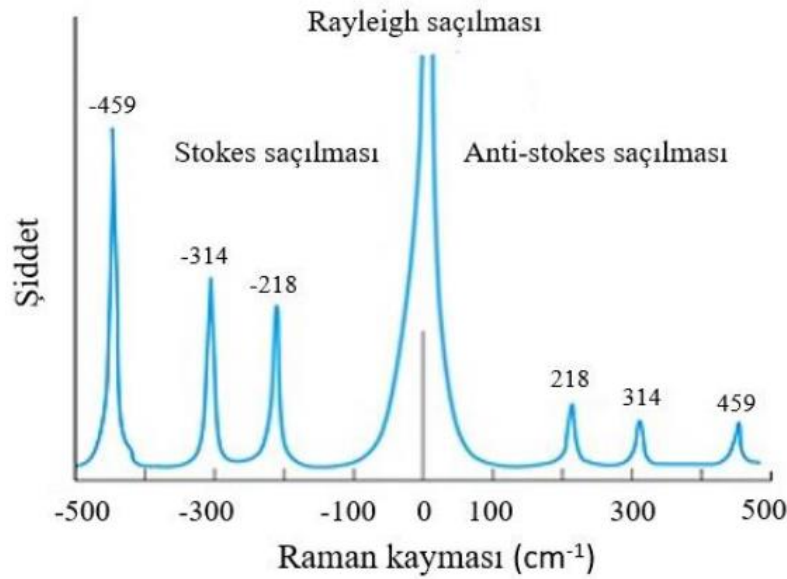


Şekil 59. X-ışını kırınımı oluşumu ve X-ışınlarının katettiği mesafeler arasındaki bağıntı

Raman spektroskopisi

Raman Spektroskopisi, kimyasal yapı, faz ve polimorfi, kristallik ve moleküler etkileşimler hakkında ayrıntılı bilgi sağlayan tahribatsız bir kimyasal analiz tekniğidir. Işığın bir malzeme içindeki kimyasal bağlarla etkileşimine dayanır. Adını, araştırma ortağı KS Krishnan ile birlikte 1928'de Raman saçılmasını ilk gözlemleyen olan Hintli fizikçi CV Raman'dan almıştır. Işık molekül tarafından saçıldığında, bir fotonun salınan elektromanyetik alanı, moleküle aktarılan fotonun enerjisiyle molekülü daha yüksek bir enerji durumunda bırakan moleküler elektron bulutunun polarizasyonunu indükler. Bu, genellikle molekülün sanal hali olarak adlandırılan foton ile molekül arasında çok kısa ömürlü bir kompleksin

oluşması olarak düşünülebilir. Sanal durum sabit değildir ve foton hemen hemen saçılmış ışık olarak yeniden yayınlanır. Saçılma olaylarının büyük çoğunluğunda, molekülün enerjisi fotonla etkileşiminden sonra değişmez; ve saçılan fotonun enerjisi ve dolayısıyla dalga boyu, gelen fotonunkine eşittir. Buna elastik (saçılan parçacığın enerjisi korunur) veya Rayleigh saçılması denir. Bir Raman spektrumu, Raman saçılan ışığın yoğunluğunu ve dalga boyu konumunu gösteren bir dizi tepe içerir. Her tepe noktası, C-C, C=C, NO, CH vb. gibi bireysel bağlar ve benzen halkası solunum modu, polimer zincir titreşimleri, kafes modları vb. gibi bağ grupları dahil olmak üzere belirli bir moleküler bağ titreşimine karşılık gelir. Saçılan radyasyonun yalnızca küçük bir kısmı, gelen radyasyonun frekansından farklı bir frekansa sahiptir ve aşağıdakileri oluşturur: Raman saçılması Gelen radyasyonun frekansı saçılan radyasyonun frekansından yüksek olduğunda, Raman spektrumunda Stokes çizgileri ortaya çıkar. Ancak gelen radyasyonun frekansı saçılan radyasyonun frekansından düşük olduğunda, Raman spektrumunda anti-Stokes çizgileri belirir (Şekil 60). Saçılan radyasyon genellikle gelen radyasyona dik açıda ölçülür.

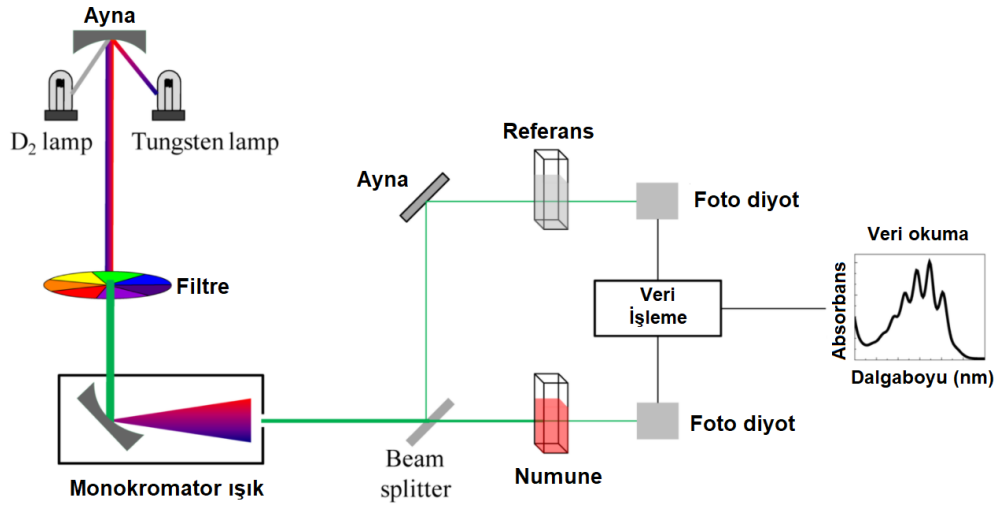


Şekil 60. $\lambda=488$ nm ($\nu=20492$ cm⁻¹) lazer ile uyarılmış karbon tetraklorür (CCl₄)'ün raman spektrumu

UV-vis Absorpsiyon Spektroskopisi

UV-Vis (ultraviyole ve görünür) absorpsiyon spektroskopisi, ışık huzmesinin numuneden geçtikten veya numune yüzeyinden yansıdıktan sonra azalmasının ölçümüdür. Kırmızının ötesindeki bölgeye kızılötesi, menekşenin ötesindeki bölgeye ultraviyole denir. UV-Vis spektroskopisi, bir referans veya boş numuneye kıyasla bir numune tarafından emilen veya bu numuneden iletilen UV veya görünür ışığın ayrı dalga boylarının miktarını ölçen analitik bir tekniktir. Bu özellik, numune bileşiminden etkilenir ve potansiyel olarak numunede ne olduğu

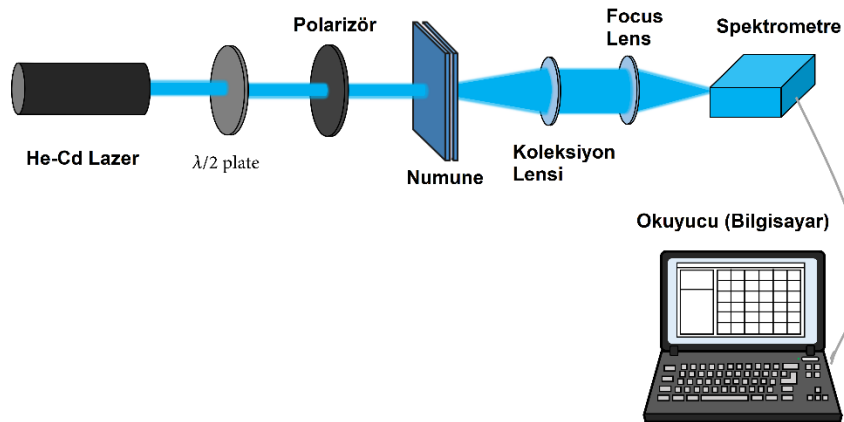
ve hangi konsantrasyonda olduğu hakkında bilgi sağlar. Bir spektrometre, numune tarafından farklı dalga boylarında absorpsiyon derecesini kaydeder ve elde edilen absorbans (A) ile dalga boyu (λ) arasındaki grafik, bir spektrum olarak bilinir.



Şekil 61. Uv-vis cihazının şematik gösterimi

Fotolüminesans (PL) Spektrofotometre

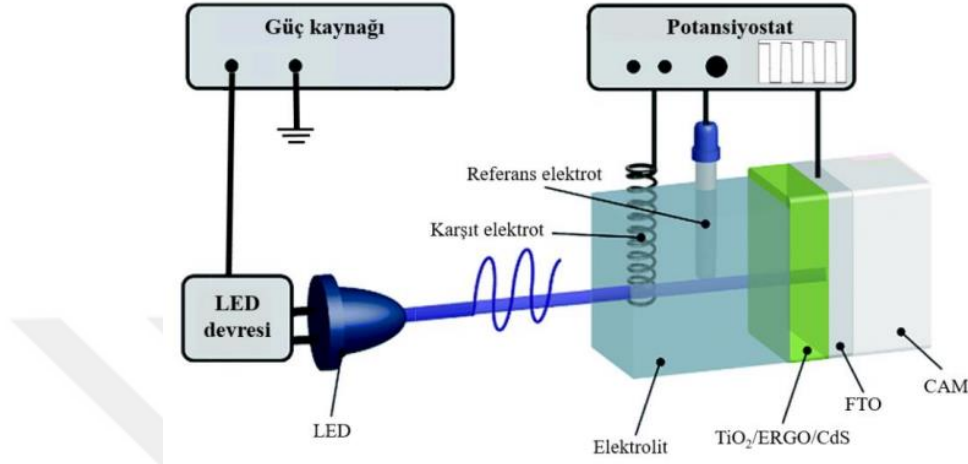
PL, yarı iletkenlerin optoelektronik özelliklerini karakterize etmek için eşit olarak kullanılır. Yayılan fotonun foton enerjisi, ilgili orbitaller veya bantlar arasındaki enerji farkının doğrudan bir ölçüsüdür. Bu şekilde, yarı iletkenlerin doğrudan bant aralığı veya moleküllerdeki HOMO-LUMO aralığı belirlenebilir. Yarı iletkenlerde, aynı zamandanokta kusurları, bant aralığındaki durumları verir, böylece PL, bant aralığının altındaki foton enerjilerinde gözlenir. Bu PL, farklı kusurların özelliğidir. QD'ler için PL spektrumunda mavi kayma gözlenir. QD'lerin doğrulanması için önemli bir karakterizasyon aracıdır. Sentezlenen parçacıklar QD ise, uyarıldıklarında elektron emisyonu gözlemlenebilir.



Şekil 62. Fotolüminesans kurulumunun şematik diyagramı.

Fotoakım Ölçümleri

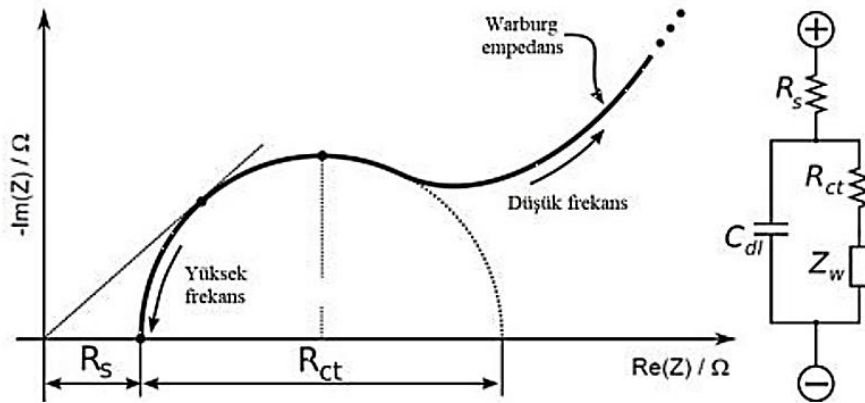
Bu tez kapsamında FTO veya ITO substratları üzerinde sentezlenen örneklerin fotoakım yoğunlukları bir potansiyosta bağlı üç elektrotlu kuvars bir hücre içinde ölçülmüştür (Şekil 59). Hazırlanan örneklerin fotoakım cevapları, AM 1,5G'lik (100 mW/cm^2) ışık kaynağı altında keskin yapay güneş ışığı kullanılarak akımın zamana karşı grafik incelenmiştir.



Şekil 63. Fotoakım ölçüm cihaz diyazanının şematik gösterimi

Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniği sentezlenen malzemelerin yük transferi, taşıyıcı rekombinasyonu ve malzeme/elektrolit arayüzü içindeki iç seri direnç gibi arayüzlerin elektriksel özelliklerini incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal hücreye bilinen bir genlik ve frekanstan küçük bir sinüzoidal (AC) voltaj veya akım sinyalinin uygulanmasını ve aynı anda AC genlik ve faz tepkisinin kaydedilmesini içerir. Empedans ölçümleri çeşitli şekillerde grafiksel olarak gösterilebilir; en yaygın kullanılabilecek, Nyquist grafiği olarak adlandırılan $\text{Re}(Z)$ 'ye karşı $\text{Im}(Z)$ 'nin bir grafiğidir (Şekil 64).



Şekil 64. Nyquist grafiğinin tipik bir gösterimi (Chang *et al.* 2014)

Direnç elemanı R_s , elektrolitin, bağlantı kablolarının ve hücre bileşenlerinin omik direncini (iyonik ve elektriksel) temsil etmektedir. Malzeme ile elektrolit arasında oluşan yük aktarımı (charge transfer) direnç kayıpları ise R_{ct} ile gösterilmektedir. Düşük frekans bölgesinde yaklaşık 45 derecelik açıyla gözlemlenen empedans değeri kütle transferi olarak ifade edilen Warburg empedansıdır. Bu tez kapsamında hazırlanan tüm kompozit elektrotlar için EIS ölçümleri, polisülfid elektrolit içerisinde 100 kHz ile 0,1 Hz frekans aralığında 5,0 mV'luk AC voltaj genliği ile gerçekleştirildi.



ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

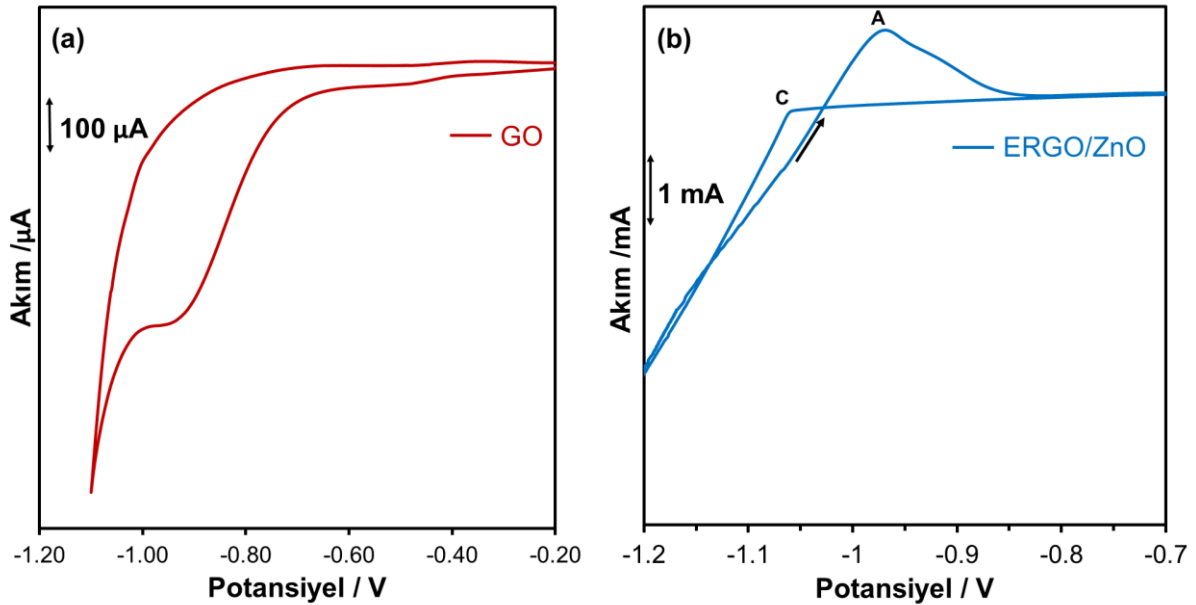
Bu tez kapsamında, literatürdeki diğer yöntemlerden farklı olarak daha pratik, ekonomik, toksik reaktifler kullanılmadan aynı kap içerisinde tek basamaklı bir elektrodpozisyon yaklaşım ile ITO (veya FTO) substrat üzerinde elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit (ERGO)/ZnO nanokompozit filmler sentezlendi. Hazırlanan ERGO/ZnO nanokompozit filmlerin karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektroskopi (EDS), X-ışını fotoelektron spektroskopi (XPS), X-ışınları kırınımı (XRD), Raman, UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EİS) ve fotoelektrokimyasal tekniklerinden yararlanıldı. Elde edilen deneysel sonuçlar, referanslarla desteklenerek; elektrokimyasal yöntem ile ERGO/ZnO nanokompozit yapıların depozit edilebildiği gösterildi. Daha sonra ERGO/ZnO nanokompozit elektrotlar üzerine bileşik yarıiletken kuantum parçacıkları (QD: CdS, CdTe, Bi₂S₃, CdS/CdTe ve CdS/Bi₂S₃) dekore edilerek kuantum duyarlı güneş pili (QDSSC) tasarımında kullanılacak yüksek dönüşüm verimine sahip fotoanot malzemeler sentezlendi. Sentezlenen ERGO/ZnO/QD fotoanotlar; XRD, XPS, EDS, FESEM, UV-vis, fotoluminesans (PL), EİS ve fotoelektrokimyasal teknikler ile yapısal, morfolojik ve optiksel olarak karakterize edildi. ERGO/ZnO/QD fotoanodu, literatürde sıkça kullanılan karşıt elektrotlar (Cu₂S, Pt) ve elektrolitler ile (polisülfid ve iyodür) sandiviç şeklinde tasarlanarak güneş pilleri fabrikasyonu gerçekleştirildi. Tasarlanan güneş pillerinin güç dönüşüm verimini ve foton/akım dönüşüm oranlarını belirlemek için I-V ve IPCE ölçümleri gerçekleştirildi.

ERGO/ZnO Nanokompozit Filmlerin Elektrokimyasal Sentezi, Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu

ERGO/ZnO Nanokompozit Filmlerin Elektrokimyasal Depozisyonu Ve Deneysel Şartların Optimizasyonu

ERGO/ZnO kompozit elektrotların tek bir basamakta sentezi esnasında Zn²⁺ iyonları ile birlikte GO'nun ortak bir potansiyelde indirgenebilmesi amacıyla GO çözeltisi ihtiva eden ortamda her iki türünde elektrokimyasal davranışları incelendi (şekil 65). Şekil 65a'da ITO'nun çalışma elektrodu, Ag/AgCl'ün referans elektrodu ve Pt telin karşıt elektrot olarak kullanıldığı ve 0,1 M KNO₃ elektrolit içerisinde hazırlanan 1 mg/10 mL'lik GO karışımının ITO elektrot üzerindeki voltametrik davranışını göstermektedir. GO için kaydedilen voltamogram incelendiğinde yaklaşık olarak -0,75 ve -0,95 V aralıklarında geniş ve geri dönüşümsüz bir katodik pik gözlemlenmektedir. Bu katodik pikler GO'nun yapısında bulunan karbonil,

karboksil, hidoksil, epoksi ve peroksi gibi birçok farklı oksijen içeren fonksiyonel grupların geniş bir potansiyel aralığında elektrokimyasal olarak indirgenebileceğini göstermektedir (Öztürk Dogan vd. 2013). Şekil 65b’de 0,1 M KNO₃ elektrolit içerisinde hazırlanan GO (1 mg/10 mL) ve 0,3 M asetat tamponu (pH:4) içerisinde hazırlanan 0,1 M’lık Zn(CH₃COOH)₂ çözeltilerini 1:1 oranında içeren karışımın ITO üzerindeki elektrokimyasal davranışını gösterilmektedir. GO ve Zn²⁺ iyonlarını ihtiva ettiği çözelti içerisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramda incelendiğinde; katodik (C) yönde yaklaşık -1,06 V da bir indirgeme piki gözlemlendi. Potansiyel geriye doğru döndüğünde -0,96 V’da anodik (A) pik gözlemlendi. Ayrıca kaydedilen voltamogramda katodik yönden anodik yöne doğru gidilirken -1,03 V da çapraz bir pik geçişi gözlemlenmektedir. Bu çapraz geçiş, ERGO/ZnO’nun elektrokimyasal biriktirme sırasında muhtemelen ERGO veya ZnO ile kaplanmış ITO substratları üzerinde farklı çekirdeklenme potansiyellerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Benzer elektrokimyasal davranış şekli grubumuz tarafından Si ve ITO üzerinde SnO’nun elektrokimyasal depozisyonu çalışmasında da açıklanmıştır (Rezalou vd. 2018). Bu tez kapsamında dönüşümlü voltametri tekniğinden yararlanılarak, ERGO ve ZnO sentezinin gerçekleştiği -0.9 ve -1.3 V arasında çeşitli potansiyel değerlerinde denemeler yapılarak optimum potansiyel belirlenmiştir.



Şekil 65. (a) 0,1 M KNO₃ + GO (1 mg/10 mL) çözelti içerisinde ve (b) 1mg/10 mL GO + 0.1 M KNO₃ + 0.3 M Zn(CH₃COO)₂ çözeltisi içerisinde ITO elektrot üzerinde 100 mV/s tarama hızında alınan voltamogramları.

Literatürde elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile ZnO oluşumu için, kullanılan elektrolit içerisindeki NO₃⁻ veya suyun indirgenmesi ile OH⁻ iyonlarının oluşarak Zn(OH)₂’nin çökmesine neden olduğu rapor edilmiştir (Skompska *et al.* 2014). Böylece ilk olarak substrat yüzeyi üzerinde ZnO’nin yanı sıra Zn(OH)₂ yapılarının da oluştuğu anlamına gelmektedir.



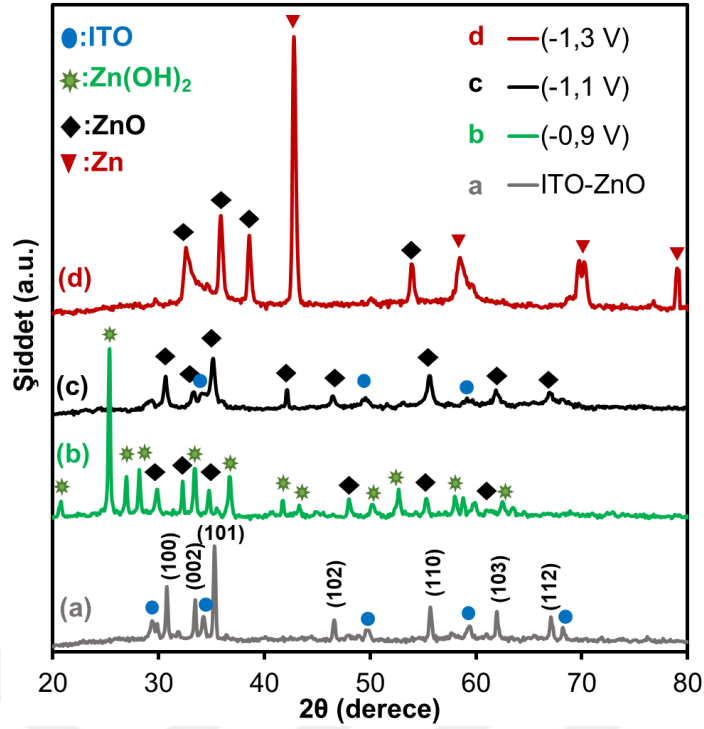
Daha sonra substrat yüzeyine çöken bu Zn(OH)_2 yapısının tamamen ZnO 'e dönüştürülmesi için ısıtma işlemi (termal tavlama) tabii tutularak ortamdaki su uzaklaştırılır duyulmaktadır (Yoshida *et al.* 2004).



ERGO/ZnO Nanokompozit Filmlerinin Yapısal, Morfolojik, Optiksel Ve Fotoelektrokimyasal Karakterizasyonu

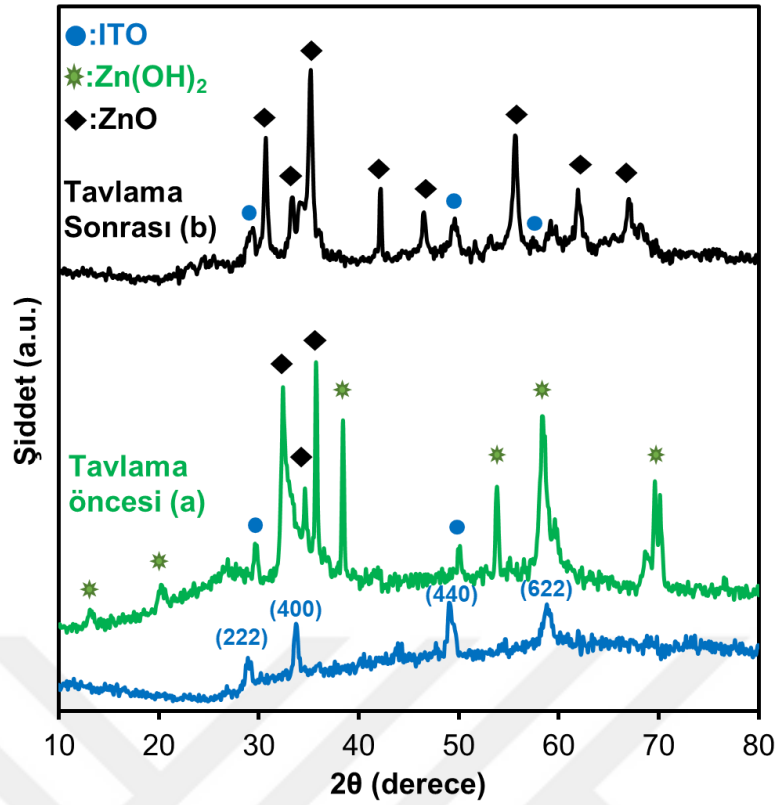
ERGO/ZnO Nanokompozit Filmlerinin Yapısal Karakterizasyonu

GO ve Zn^{2+} iyonlarını ihtiva eden çözelti içerisinde alınan voltamogramlar dikkate alınarak ITO substrat üzerinde üç farklı (-0,9; -1,1 ve -1,3 V) potansiyel değerlerinde 30 dakika süresince depozisyon işlemi gerçekleştirildi. Farklı potansiyellerde sentezlenen ERGO/ZnO nanokompozit elektrotların kristal yapılarını incelemek için XRD tekniğinden yararlanılmıştır (Şekil 66). -0,9 V'da depozit edilen ERGO/ZnO nanokompozite ait XRD spektrumu incelendiğinde ZnO piklerinin haricinde $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ kristal yapısına atfedilen pikler tespit edilirken -1,3 V'da depozit edilen filmlerde ise wurtzite ZnO yapısına ait kırınım pikleri ile birlikte metalik Zn ait piklerin varlığıda gözlemlenmiştir. Alınan bu XRD ölçümlerdeki metalik Zn ve $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ 'de ait pikler sırasıyla JCPDS No.03-65-5973 ve JCPDS No.76-1778 numaralı kartlar referans alınarak karakterize edilmiştir. -1,1 V'luk potansiyelde ITO elektrot üzerinde yapılan ko-depozisyon sonucu oluşan yapıya ait $31,7^\circ$, $34,3^\circ$, $44,36,1^\circ$, $47,4^\circ$, $56,4^\circ$, $62,91^\circ$ ve $67,9^\circ$ 'lerdeki yüksek şiddetlerde gözlenen kırınım piklerinin JCPDS No.396-1451 numaralı karta göre ZnO 'in sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerindeki yansımalarından kaynaklandığı Şekil 66'de açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca XRD piklerinde GO'ye karşılık gelen yaklaşık $2\theta=12^\circ$ 'da tipik bir kırınım piki bulunmaması GO'nin indirgendiğini göstermektedir. Benzer şekilde, 25° 'de ERGO'nun kırınım piki de gözlemlenmedi, buda ERGO katmanlarının ZnO nanokompozitleri ile birleşmesinden sonra katmanların düzenli istiflenme özelliğinin kaybolmasıyla açıklanabilir (Xu *et al.* 2008). Kısacası istenilen saf wurtzite ZnO kristal yapısının -1,1 V'luk bir potansiyelde gerçekleştirilen depozisyon sonucunda elde edilmiştir. Bu nedenle ERGO/ZnO nanokompozitinin ITO substrat üzerindeki depozisyonu için -1,1 V'luk potansiyel değeri optimum depozisyon potansiyel değeri olarak belirlenmiştir.



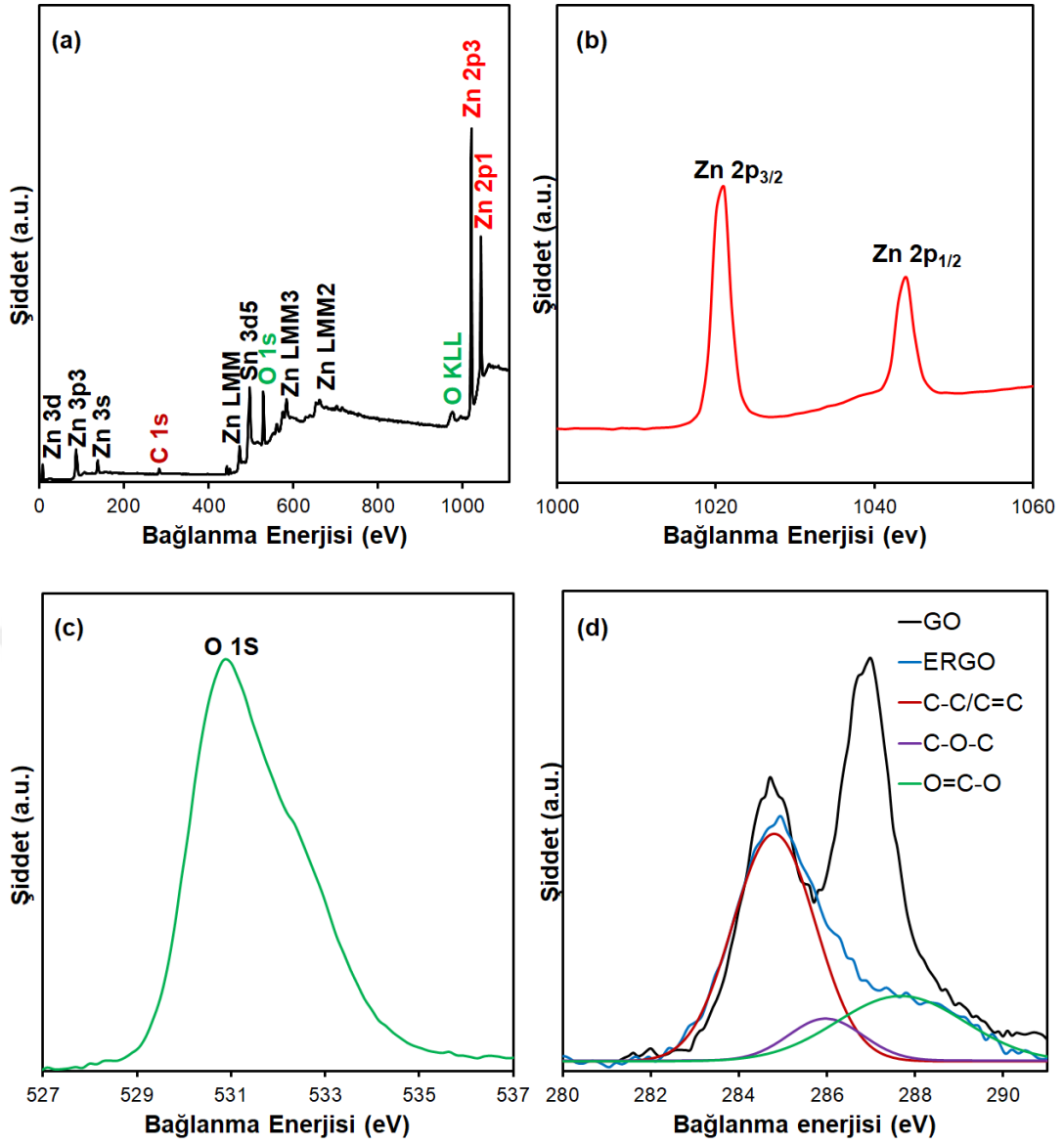
Şekil 66. GO + KNO₃ ve Zn⁺² iyonlarını ihtiva eden çözeltiler içersinde ITO substrat elektrodu üzerinde (a) ZnO ve (b) -0,9 V (c) -1,1 V ve (d) -1,3 V'da potansiyellerinde sentezlenen ERGO/ZnO nanokompozitlerine ait XRD spektrumları.

Şekil 67'de -1,1 V'da 30 dakika boyunca ITO üzerine depozit edilen ERGO/ZnO nanokompozitinin tavlama (ısıtıl işlem) etkisini incelemek için tavlama öncesi ve sonrası alınan XRD spektrumlarını göstermektedir. Tavlama öncesi alınan XRD pikleri incelendiğinde ZnO ait piklerin yanında Zn(OH)₂ atfedilen piklerin varlığıda açıkça görülmektedir. Elektro-depozisyon sırasında ITO elektrot üzerinde Zn(OH)₂ yapılarının oluştuğu daha sonra tavlama işlemi basamağında ise ortamdaki suyun ortamdaki uzaklaşarak saf ZnO kristal yapılarına dönüştüğü hem literatürde bildirilen raporlarda hemde almış olduğumuz XRD karakterizasyonunda açıkça gösterilmektedir (Yoshida *et al.* 2004).



Şekil 67. -1,1 V'da 30 dk süresince ITO üzerinde depozit edilen ERGO/ZnO nanokompozit yapılarının (a) tavlama öncesi ve (b) sonrasına ait XRD spektrumların karşılaştırılması.

Şekil 68'de Elektrokimyasal yöntem ile ITO substrat üzerinde büyütülen ERGO/ZnO nanokompozit elektrodun yapısında bulunan elementlerin kimyasal durumları incelemek için alınan XPS karakterizasyonu gösterilmektedir. Şekil 68a'daki ERGO/ZnO nanokompozit elektroduna ait genel XPS spektrumda görüldüğü gibi yapıda bulunan Zn, O ve C elementlerinden ve ITO elektroduna ait In ve Sn elementlerinin haricinde başka bir elementin olmaması elektrodepozit edilen filmin saf ve temiz olduğunu da açık bir şekilde göstermektedir. Şekil 68b'de Zn 2p bölgesine ait gösterilen XPS kısmi spektrumunda sırasıyla Zn 2p_{3/2} ve Zn 2p_{1/2} geçişlerine karşılık gelen 1022.0 ve 1045.0 eV'lik bağlanma enerjilerinde Zn'nun karakteristik iki tepe noktası gözlemlendi. Zn elementine ait olan bu bağlanma enerjileri grubumuz tarafından sentezlenen ve literatürde rapor edilen saf ZnO sentezindeki değerler ile oldukça uyumluluk göstermektedir (Bayrakceken Nisanci vd. 2013). Şekil 68c'de ise oksijene ait XPS spektrumu incelendiğinde, ZnO yapısındaki O²⁻'nin karakteristik özelliği olan 1s geçiş bölgesine ait 531,3 eV bağlanma enerjisine karşılık gelen pik gözlenmektedir.



Şekil 68. ITO substrat üzerinde -1,1 V'da 30 dk süresince depozit edilen ERGO/ZnO nanokompozitine ait (a) Genel tarama (b) Zn 2p'nin (c) O 1s'in ve (d) C 1s bölgelerine ait XPS spektrumları.

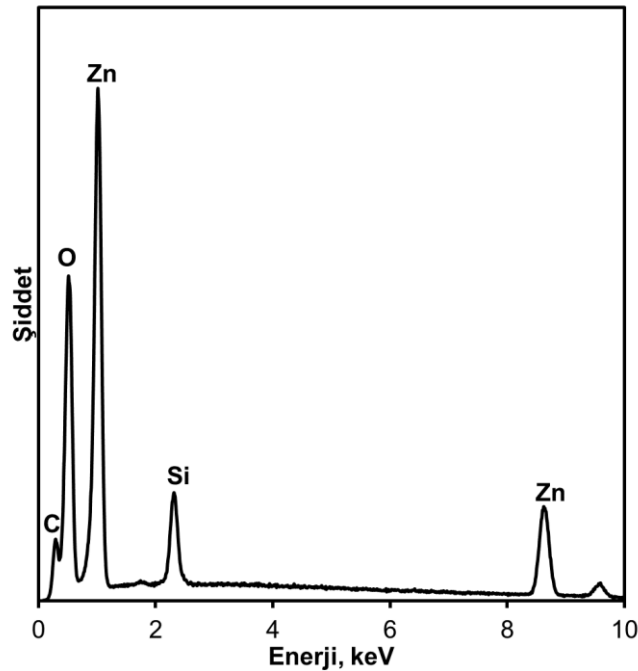
Şekil 68d, ERGO/ZnO nanokompozitinin elektro-indirgeme performansını incelemek için indirgemenin önce ve sonrasında GO'nun C 1s XPS spektrumlarının karşılaştırılmasını gösterir. GO yapısında bulunan C-C/C=C, C-O-C ve O=C-O fonksiyonel gruplarına ait sırasıyla 284.8, 286.4 ve 288.5 eV'lik bağlanma enerjilerine karşılık gelen üç pik gözlemlendi. GO'nun elektrokimyasal indirgemenin sonra oksijen taşıyan fonksiyonel grupların değerleri GO için elde edilen değerle karşılaştırıldığında; türlerin önemli bir şekilde azaldığı görüldü. Bu durum GO'nun elektrokimyasal olarak indirgenen grafen oksit (ERGO)'e başarılı elektrokimyasal indirgenmesini gösterir. GO, ERGO ve ERGO/ZnO nanokompozitine ait C 1s bölgesindeki fonksiyonel gruplarına ait yüzde dağılım değerleri indirgenmeden önceki GO değerleri ile karşılaştırılması Tablo 4'de gösterilmiştir.

Tablo 4. GO, ERGO ve ERGO/ZnO örneklerinin C 1s Bölgesine ait XPS Piklerinin Fit Edilmesi İle Elde Edilen Fonksiyonel Grupların Yüzde Dağılımları.

Elektrot	A_{C-C}/A	A_{C-O}/A	$A_{C=O}/A$
GO	0,40	0,27	0,13
ERGO	0,45	0,24	0,064
ERGO/ZnO	0,74	0,18	0,085

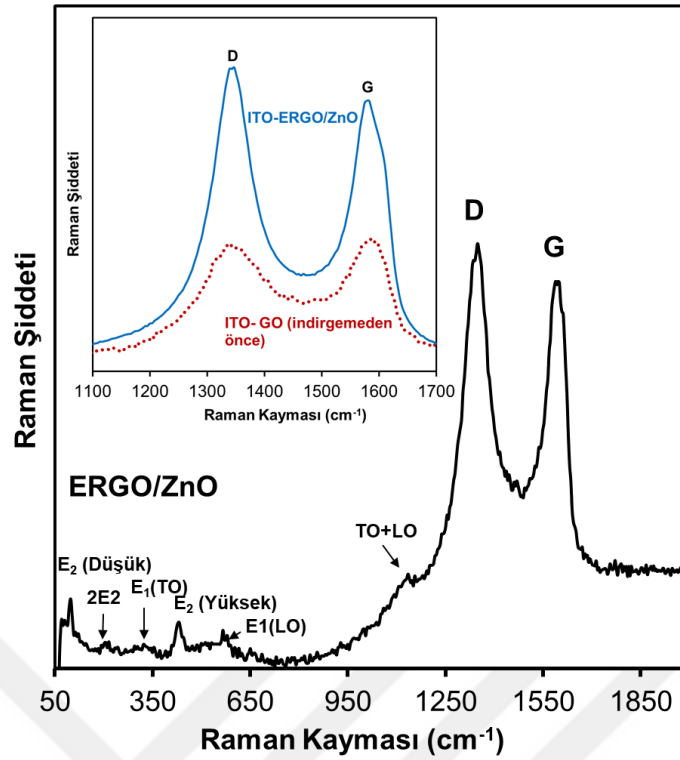
GO ve Zn^{2+} iyonlarının eş zamanlı olarak tek potansiyelde ITO elektrot üzerinde indirgenmesinden sonra GO yapısında az da olsa oksijen ihtiva eden fonksiyonel grupların varolması indirgenmenin kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebileceğini göstermektedir. Böylece indirgenmesi gerçekleştirilecek fonksiyonel gruplar ile indirgeme yüzdelilerindeki değişim uygulanan potansiyel değeri ve depozisyon süresi kontrol edilerek gerçekleştirilebilir.

ERGO/ZnO nanokompozit elektrodunun elementel analizini incelemek için EDS karakterizasyonundan yararlanıldı. Şekil 69'da gösterildiği gibi, ERGO/ZnO nanokompoziti için alınan bu EDS spektrumunda, Zn, O, C ve substrat olarak kullanılan ITO'da bulunan Si elementlerine atfedilen yüksek şiddetli pikler tespit edilmiştir. Başka herhangi bir elemente ait pikin olmaması, ölçüm sisteminin deneysel limiti (%0.01) dahilinde hiçbir safsızlık katılımının gerçekleştirilmediğini ifade etmektedir. Bu EDS analizleri XRD ve XPS sonuçlarını destekleyerek ITO üzerinde GO ve Zn^{+2} iyonlarının elektrokimyasal yöntemle eş zamanlı olarak indirgenerek başarılı bir şekilde ERGO/ZnO nanokompozitinin sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 69. ITO-ERGO/ZnO elektrot filmine ait EDS spektrumu.

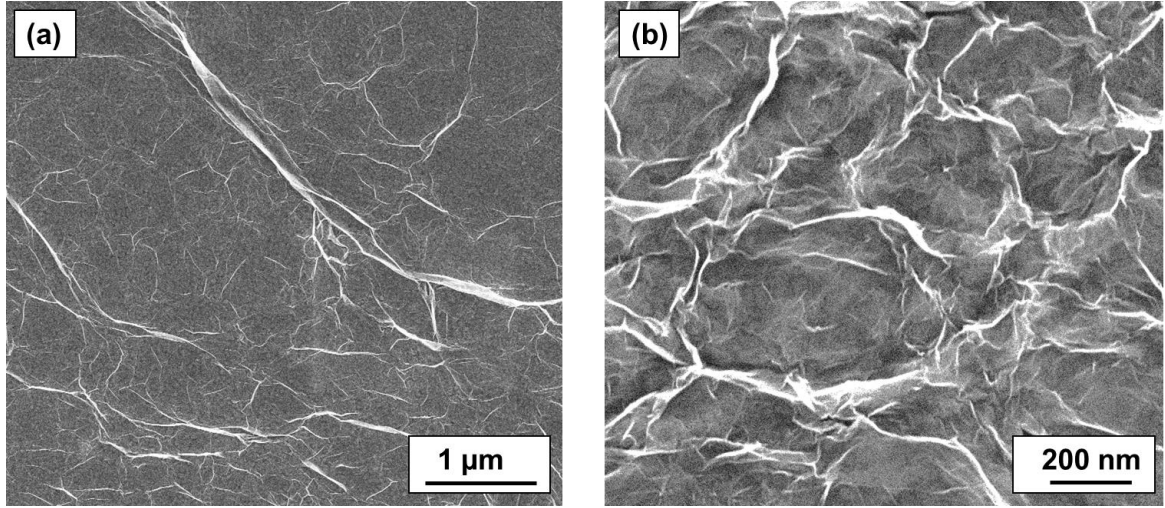
Raman spektroskopisi, malzemelerin kristalizasyonundaki yapıyı ve kusurları karakterize etmek için etkili bir yöntemdir. GO'nin indirgeme performansının belirlenmesinde kullanılan en önemli kriterlerden biri Raman spektrumundaki D ve G bantlarındaki kaymalar ve şiddetlerindeki değişimdir. Şekil 70'deki iç grafikte gösterildiği gibi, hem GO'nin (indirgenmeden önce) hem de ERGO'nun Raman spektrumlarındaki kaymaları göstermek için birlikte çizilmiştir. Kaydedilen spektrumlardan, $\sim 1342 \text{ cm}^{-1}$ 'deki (D bandı) karakteristik bant, grafit oksidasyonu sırasında oluşan kusurlarla ilişkilendirilirken, 1576 cm^{-1} 'de (G bandı) göreceli grafitleşme derecesini temsil eder (Malard *et al.* 2009). ERGO/ZnO'nun G bandı ile GO'nun (indirgenmeden önce) G bandı spektrumları karşılaştırıldığında, 1585 cm^{-1} 'den 1588 cm^{-1} 'e maviye doğru kaymıştır. Ayrıca, D bandının tepe yoğunluğunun G bandı tepe yoğunluğuna oranı yani I_D/I_G oranı GO için 0.96 ve ERGO için 1.26 olarak belirlenmiştir. ERGO'nun I_D/I_G oranındaki artış; elektrokimyasal indirgeme sonucu grafit oksit yapısındaki oksijen taşıyan fonksiyonel grupların indirgenerek CO_2 halinden yapıdan ayrılmasından dolayı kaynaklanmaktadır. GO'teki kusur bölgeleri metal veya metal oksitlerin kolay dopingi ve/veya birikimi için elverişli olabileceği literatürde de bildirilmiştir (Stankovich *et al.* 2007). Yine, ERGO/ZnO nanokompoziti için yapılan geniş aralıklı tarama sonucunda elde edilen Raman spektrumundaki 98, 330, 438 ve 572 cm^{-1} piklerin wurtzite ZnO yapısından kaynaklandığı Şekil 70'de net bir şekilde görülmektedir. Zn-O titreşimlerinden kaynaklanan pikler içerisinde 98 ve 438 cm^{-1} 'deki iki şiddetli pik, wurtzite ZnO'nin hem karakteristik bantları ve hem de polar olmayan optiksel fonon titreşim modları olan E_2 (düşük) ve E_2 (yüksek) temel modlarına karşılık gelmektedir. Aynı zamanda hekzagonal wurtzite yapısındaki ZnO'nin bir göstergesi olan 330, 581 ve 1072 cm^{-1} 'deki pikler ise sırasıyla $2E_2$, $E_1(\text{LO})$ ve $\text{TO}+\text{LO}$ titreşim modlarının bir sonucudur. Spektrumda $E_1(\text{LO})$ pikinin varlığı literatürde oksijen boşluğu, çinko eksikliği veya onların kompleksleri gibi kusurların oluşumuna atfedilir (Zhang *et al.* 2012). Bu Raman spektrumundan elde ettiğimiz analiz sonuçlarında gözlenen D/G band oranının artması ve band kaymaları elektrokimyasal yöntem ile -1,1 V potansiyelde ZnO oluşumu sırasında eş zamanlı olarak GO'inde başarılı bir indirgendiğinin bir göstergesidir.



Şekil 70. ERGO/ZnO nanokompozit filmine ait Raman spektrumu.

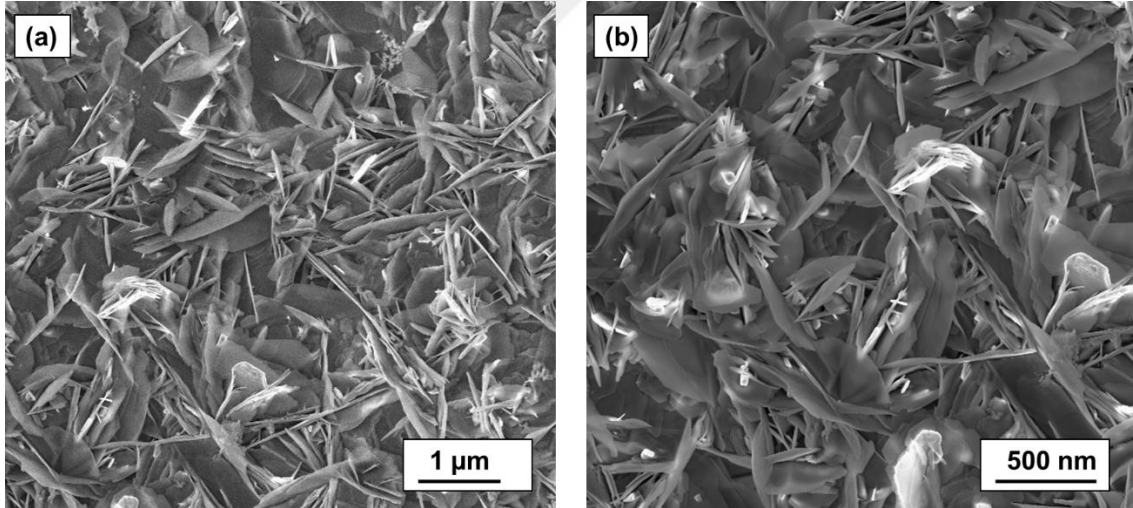
ERGO/ZnO Nanokompozit Filmlerin Morfolojik Karakterizasyonu

Elektrokimyasal olarak aynı kap içerisinde, tek potansiyelde ve eş zamanlı olarak depozit edilen ITO-ERGO, ITO-ZnO ve ITO-ERGO/ZnO elektrot yapılarının yüzey morfolojilerini incelemek için FESEM karakterizasyon tekniğinden yararlanıldı. Şekil 71’de ITO elektrot üzerinde GO (1mg/10mL) iyonlarının ve 0,1 M KNO₃ elektrolitinin ihtiva ettiği çözeltisi içerisinde 15 dk süresince -1.1 V elektrokimyasal olarak indirgenen ERGO yapılarına ait FESEM karakterizasyonları gösterilmektedir. Farklı büyütme ölçeklerinde alınan bu görüntülerde, ITO elektrot üzerinde GO’nin elektro-indirgemesinden sonra ERGO tabakalarına ait iki boyutlu tipik bir kırışık ve buruşuk yapılar gözlenmektedir. ITO yüzeyindeki kırışıklıkların ve buruşmaların varlığı, GO’nin -1,1 V’da 15 dakika süresince ITO üzerinde başarılı bir şekilde elektrokimyasal yöntem ile biriktirildiğinin bir kanıtı olarak kabul edilebilir.



Şekil 71. ITO elektrotu üzerinde depozit edilen ERGO yapısına ait farklı büyütme ölçeklerinde alınan FESEM görüntüleri.

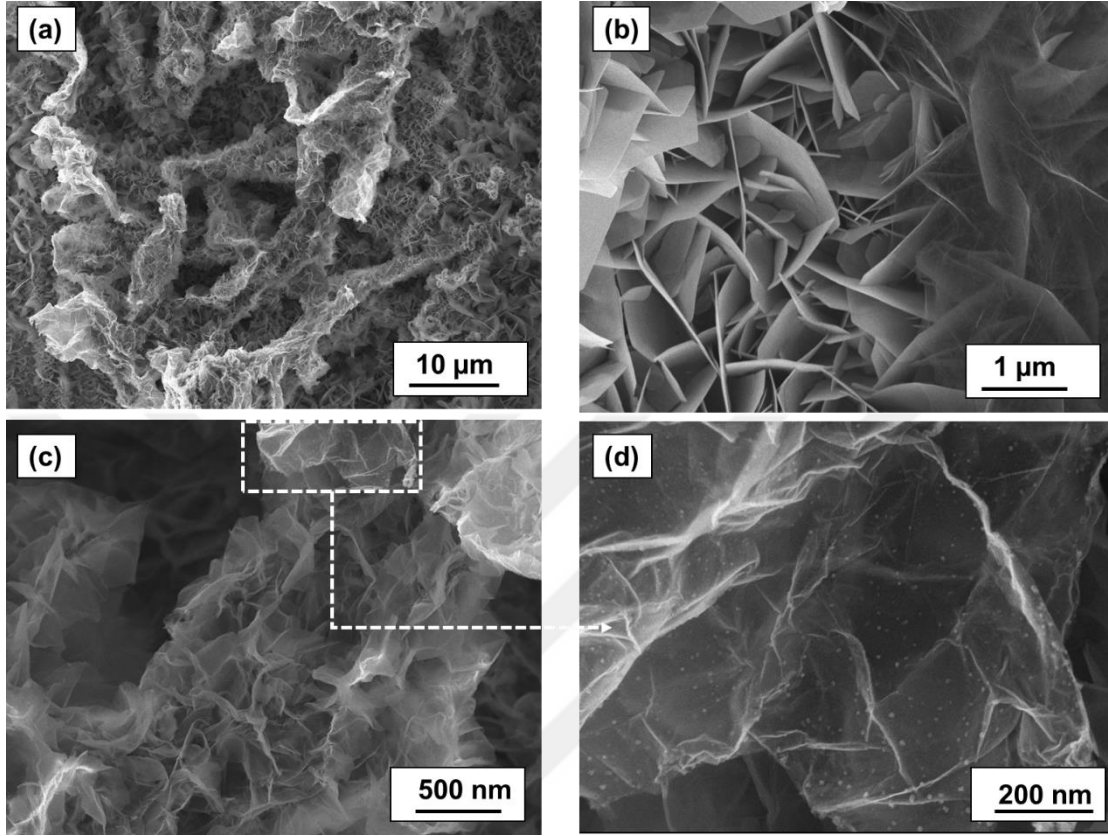
Şekil 72’de asetat tamponu (pH:4) içerisinde hazırlanan 0,3M $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0,1\text{M}$ KNO_3 elektrolitlerinin ihtiva ettiği çözeltisi içerisinde -1,1 V’da 30 dakika boyunca ITO elektrot üzerinde depozit edilen ZnO yapılarına ait farklı büyütme ölçeklerindeki FESEM görüntüleri gösterilmektedir. FESEM görüntüleri incelendiğinde wurtzite ZnO yapıları ITO üzerinde iki boyutlu (2-D) sıra düzenli (hiyerarşik) nanoplaka şeklinde ve kısmen yüzeye dik olarak büyüyerek homojen bir şekilde substrat yüzeyini kapladığı görülmüştür.



Şekil 72. ITO elektrotu üzerinde depozit edilen ZnO’ye ait farklı büyütme ölçeklerindeki FESEM görüntüleri.

GO (1 mg/10 mL) ve Zn^{2+} iyonlarının ihtiva eden çözelti içerisinde -1.1 V’da 30 dk boyunca doğrudan elektro-depozit edilen ERGO/ZnO nanokompozitlerinin yüzey morfolojisini incelemek için farklı büyütme ölçeklerinde alınan FESEM görüntüleri Şekil 73’da gösterilmektedir. Şekil 73a’da ERGO/ZnO nanokompozit filmi için alınan FESEM görüntüleri incelendiğinde ZnO nanoplakalar ile GO’nun tipik kıvrımlı tabakaları ITO elektrot üzerinde birlikte büyüdüğü ve ERGO tabakalarının ZnO plakaları ile kaplanmasıyla ZnO plakaları arasına dağılan

ERGO tabakalarının varlığı açık bir şekilde görülmektedir. ZnO ve ERGO/ZnO filmlerinin FESEM görüntüleri kıyaslandığında hemen hemen benzer yapılara sahip olmasada ERGO/ZnO nanokompozitin yapısındaki ZnO nanoplakaları daha dik ve iç içe geçmiş bir şekilde sıra düzenli büyüdüğü şekil 73b’de açıkça görülmektedir.

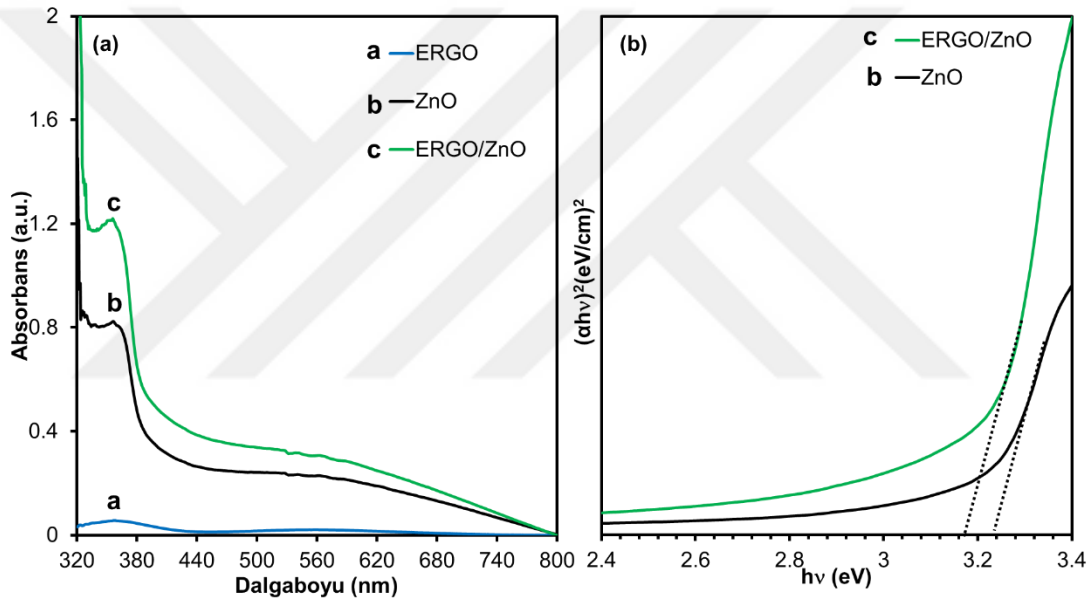


Şekil 73. ITO üzerine -1,1 V’da 30 dk süresince elektro-depozit edilen ERGO/ZnO nanokompozitinin farklı büyütme ölçeklerinde alınan FESEM görüntüleri.

Sentezlenen nanokompozit filminin FESEM görüntüleri daha yakından incelendiğinde ZnO kristalleri kıvrımlı ve buruşuk yapıda olan ERGO üzerinde büyümeye başladığı görülmektedir (şekil 73c-d). ZnO yapısının Şekil 73c’deki XRD karakterizasyonunda gösterildiği gibi (101) düzlemi boyunca tercih edilen yönlendirme ile epitaksiyel olarak büyüdüğü ve daha sonra depozisyon süresi boyunca wurtzite ZnO plakalarının oluştuğu düşünülmektedir. Bu büyüme mekanizması literatürde substrat üzerine indirgenen GO’nun yeni bir altta görevi gördüğü ve ZnO nanoyapılarının tercihli büyümesine yardımcı olduğu yapılan çalışmalar ile bildirilmiştir (Samanta *et al.* 2007; Kang *et al.* 2009; Pruna *et al.* 2017). Sonuç olarak FESEM ile yapılan morfolojik karakterizasyonu yapısal analiz sonuçlarını destekleyerek elektrokimyasal yöntem ile ERGO/ZnO nanokompozitin tek potansiyelde eş zamanlı olarak başarılı bir şekilde sentezlendiğini açıkça göstermektedir.

ERGO/ZnO Nanokompozit Filmlerinin Optiksel Karakterizasyonu

Şekil 74, kuartz ITO substratı üzerinde büyütülen ERGO-(a), ZnO-(b) ve ERGO/ZnO-(c) elektrotlarının 320-800 nm dalgaboyu aralığında alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırmasını göstermektedir. Tek başına ERGO görünür bölgede şeffaf gibi görünürken oldukça düşük absorpsiyon şiddeti göstermiştir. ZnO ve ERGO/ZnO elektrotların UV-Vis spektrumları karşılaştırıldığında ZnO elektrodu için yaklaşık ~380 nm’de bant kenarı absorpsiyon piki gözlemlenirken ERGO/ZnO nanokompozit elektrodu için yaklaşık ~410 nm’de bir absorpsiyon piki gözlemlenmiştir. Bu UV-Vis analizi ZnO yapısına yüksek iletkenliğe sahip grafen eklendikten sonra foto-cevap aralığının UV’den görünür bölgeye doğru kaydığını ve bu sayede ERGO/ZnO nanokompozitinin görünür bölge fotonlarını daha fazla hasat edebileceğini göstermektedir.



Şekil 74. ITO elektrot üzerinde depozit edilen ERGO, ZnO ERGO/ZnO örneklerine ait (a) UV-Vis absorpsiyon spektrumları ve (b) ZnO ve ERGO/ZnO elektrotların yasak enerji aralığını gösteren Tauc grafiği.

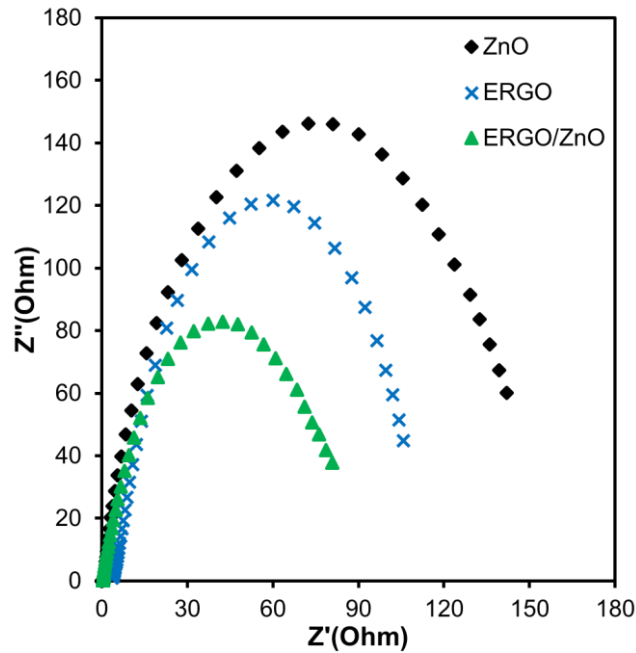
UV-Vis absorpsiyon spektrumlarından faydalanılarak direk geçişe sahip hem ZnO ve hem de ERGO/ZnO elektrotların optiksel yasak bant enerji aralığını hesaplamak için aşağıdaki denklemde gösterilen tauc eşitliği kullanıldı (Tauc 1974)..

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (5.4)$$

Direkt geçişli bir yasak enerji aralığına sahip olduğundan dolayı ZnO elektrotları için $(\alpha hv)^2$ 'nin hv 'ye karşı grafiği lineerdir ve $(\alpha hv)^2$ 'nin x- eksenini yani enerji eksenini kestiği nokta filmin optiksel yasak enerji değerini verir. ZnO-(b) ve ERGO/ZnO-(c) elektrotlarına ait absorpsiyon spektrumlarından yararlanılarak hesaplanan yasak band enerji aralıkları sırasıyla 3,22 eV ve 3,17 eV'luk değerlerinde oldukları bulunmuştur (Şekil 74b). ZnO elektroduna göre

ERGO/ZnO nanokompozitinin yasak enerji aralığındaki bu azalma görünür bölgedeki ışık absorpsiyonundaki artışına ve nanokompozit yapısında bulunan Zn-O-C kimyasal bağlarının oluşumuna atfedilebilir (Dehghan *et al.* 2020).

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniği sentezlenen numunelerdeki yük transferi, taşıyıcı rekombinasyonu ve malzeme/elektrolit arayüzü içindeki iç seri direnç gibi arayüzlerin elektriksel özelliklerini incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Han *et al.* 2014). Şekil 75’de sülfür-sülfite elektroliti (0,24 M Na₂S ve 0,35 M Na₂SO₃) elektrolit içerisinde 0.1-100 kHz frekans aralığında 5.0 mV AC voltaj genliği ile AM 1.5 G (1 sun, 100 mW/cm²) aydınlatma şiddeti altında saf ZnO, ERGO ve ERGO/ZnO elektrotların Nyquist grafiklerini göstermektedir. Gerçek kısımdaki eğrilerin kesişimi, elektrokimyasal sistemin eşdeğer seri direncini (ESR) temsil eder (elektrolit çözeltisinin toplu direnci, elektroaktif malzemenin doğal direnci ve aktif malzeme/akım toplayıcı arayüzündeki temas direnci dahil), yarım dairenin yarıçapı ise çalışma elektrotu/elektrolit arayüzündeki yük transferine (R_{ct}) karşılık gelir. ZnO, ERGO ve ERGO/ZnO elektrotları için Şekil 75'deki tahmini ESR değerleri sırası ile yaklaşık 9, 11 ve 10 ohm olarak ölçülerek birbirine yakın değerler elde edilmiştir. Ancak, Nyquist spektrumunun yüksek frekanslı yarım daire çapından tahmin edilen yük transfer direnci (R_{ct}) farklılık göstermektedir. ITO üzerinde elektro-depozit edilen saf ZnO, ERGO ve ERGO/ZnO elektrotların R_{ct} değerleri sırasıyla yaklaşık 158.6, 112 ve 95 Ω olarak ölçülmüştür. ERGO/ZnO nanokompozitinin ZnO elektroduna göre daha düşük R_{ct} değeri göstermesi, grafen ile ZnO yapılarının arasındaki sinerjik etkinin güçlü olması ve bunun sonucunda da malzeme/elektrolit ara yüzeyinde hızlı yük transferi ve daha düşük iç dirence sahip olması ile açıklanabilir.

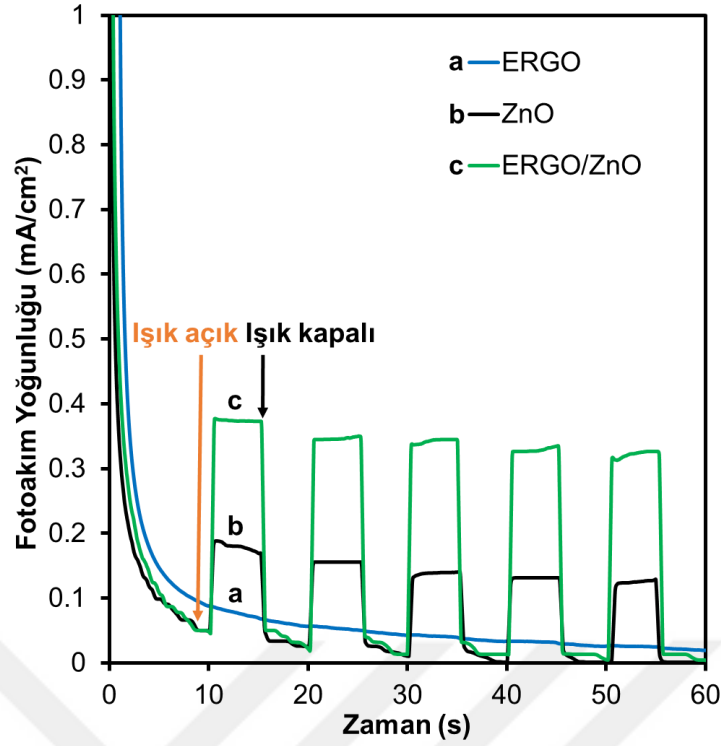


Şekil 75. Yapay güneş ışığı altında ve sülfür-sülfite elektroliti içerisinde ZnO, ERGO ve ERGO/ZnO kompozitinin Nyquist grafikleri.

ERGO/ZnO Nanokompozit Elektrotların Fotoelektrokimyasal Karakterizasyonu

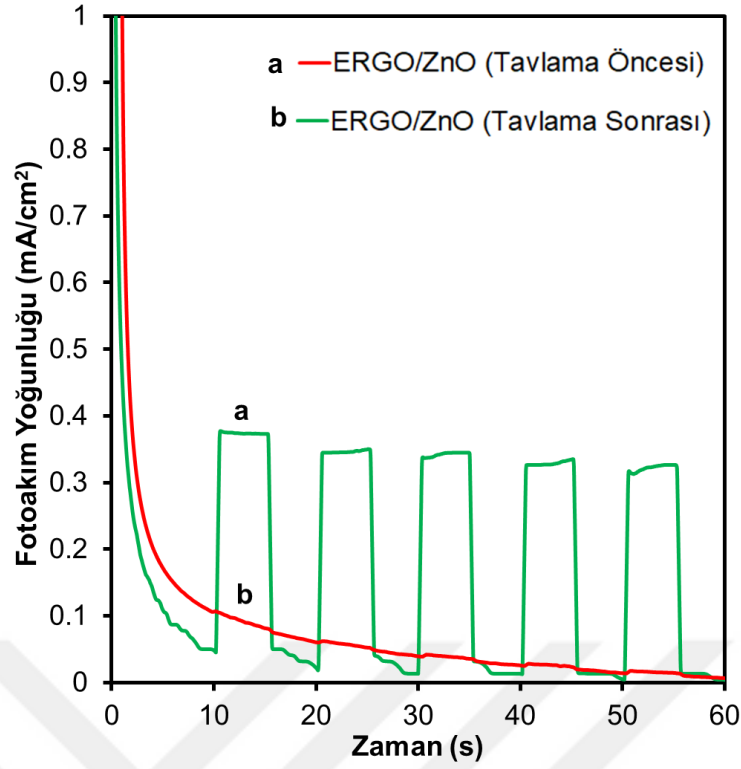
Elektronları ve boşlukları ayırabilme gücünün fotokatalitik reaksiyonda bir anahtar rolü oynadığı çok iyi bilinir. Yani daha iyi elektron ve boşluk ayırım gücü aynı zamanda daha yüksek fotokatalitik aktivenin olması demektir. Bir materyalin fotokatalitik performansını belirlemek için kullanılan yöntemlerden biri fotoakım ölçümleridir. Fotoakım, yarıiletken materyalinin görünür bölge ışığı altında uyarılması sonucu iletkenlik bandında bulunan fotooluşumlu elektronlardan kaynaklanmaktadır. Bundan dolayı yarıiletken materyallerin elektron-hol çiftlerinin ayırım gücü fotoakım testi ile değerlendirilebilir. Bu hedef doğrultusunda ITO üzerinde elektrokimyasal yöntem ile depozit edilen elektrotların elektron-hol çiftlerinin ayırım gücünü değerlendirebilmek için fotoakım ölçümleri gerçekleştirildi. ITO üzerinde sentezlenen elektrotların fotoelektrokimyasal performansları bir potansiyostat ve solar similatöre bağlı üç elektrotlu kuartz pencereye sahip bir cam hücre içerisinde ölçüldü. Gerçekleştirdiğimiz fotoakım ölçümlerinde ITO substratı üzerinde büyütülen ERGO, ZnO ve ERGO/ZnO örnekleri çalışma elektrodu, referans elektrot olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot ise Pt tel kullanıldı.

Şekil 76’da ITO substratı üzerinde büyütülen ERGO-(a), ZnO-(b) ve ERGO/ZnO-(c) elektrotların 0,24 M Na₂S ve 0,35 M Na₂SO₃ elektroliti içerisinde yapay güneş ışığı altında 60 saniyelik sürede kaydedilen fotoakım performanslarını göstermektedir. Bu fotoakım ölçümü sıfır potansiyelde ışık açıldığı zaman akım değerinin arttığı ve ışık kapatıldığı zaman ise akım değerinin düştüğü proses ile gerçekleştirilmiştir. ITO üzerinde elektrokimyasal yöntem ile depozit edilen ERGO-(a), ZnO-(b) ve ERGO/ZnO-(c) elektrotlarının fotoakım cevapları karşılaştırıldığında ERGO elektrodu 2,34 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ gibi çok düşük bir akım cevabı sergilemiştir. ERGO’lu ve ERGO’suz ZnO elektrodunun fotoakım cevapları kıyaslandığında ZnO filmi 127 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ’lik bir akım cevabı sergilerken ve ERGO/ZnO-(c) nanokompoziti 355 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ civarında bir akım performansı göstermiştir. Fotoakım yoğunluğundaki bu artış; ERGO ile ZnO birlikte sentezlendikten sonra kompozit filmin yüzey alanı artar ve bu sayede gelen fotonlar yüzeye daha fazla absorplanmasından dolayı kaynaklanır. Ayrıca ERGO’nun sunmuş olduğu yüksek elektron iletim hızı sayesinde rekombinasyon hızı azalarak elektron-hol çiftlerinin ömrünün uzatmasından kaynaklanır.



Şekil 76. ERGO-(a), ZnO-(b) ve ERGO/ZnO-(c) elektrotlarının 0,24 M Na₂S ve 0,35 M Na₂SO₃ elektroliti içinde ve yapay güneş ışığı altında kaydedilen fotoakım performanslarının karşılaştırılması.

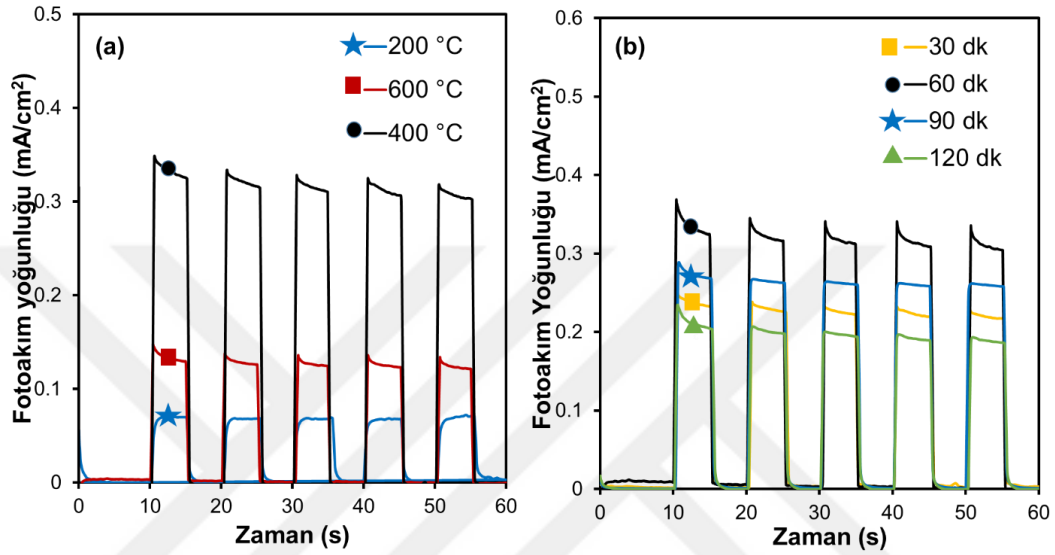
Elektrokimyasal yöntem ile eş zamanlı olarak tek potansiyelde doğrudan ITO üzerinde depozit edilen ERGO/ZnO nanokompozitinin fotoakım performansı üzerinde tavlama etkisini incelemek için alınan foto-akım ölçümleri Şekil 77’de gösterilmektedir. Daha önceden grubumuz tarafından ERGO/ZnO nanokompozitinin optimum çalışmalarında tavlama sıcaklığı 400 °C olarak raporlanmıştı (Gür, 2017). Bu doğrultuda sentezlenen ERGO/ZnO nanokompoziti 400 °C’de ısıtılarak tabii tutularak fotoakım ölçümü yapılmıştır. Tavlama öncesi ve sonrası alınan fotoakım cevapları karşılaştırıldığında tavlama öncesi-(a) ERGO/ZnO nanokompozitinin akım cevabı tavlama sonrasına-(b) göre çok düşük bir performans göstermiştir. 400 °C’de tavlanan ERGO/ZnO nanokompozitinin fotoakım değerindeki bu artış, filmin içerisinde hapsolmuş fazla boşlukların ortadan kaldırılması kadar kristal yapının gelişimine de (kristal derecenin artması) atfedilebilir (Yoshida *et al.* 2004).



Şekil 77. ERGO/ZnO nanokompozite ait tavlama öncesi ve sonrası kaydedilen fotoakım grafikleri.

Yukarıdaki fotoakım cevapları dikkate alındığında, tavlama sıcaklığının elektrotların fotoelektrokimyasal özellikleri üzerinde oldukça etkili olduğu görülmektedir. Bundan dolayı, elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen ERGO/ZnO nanokompozit elektrotların fotoakım verimini daha fazla geliştirmek için sistematik olarak tavlama sıcaklığının etkisi ve tavlama süresi incelendi (Şekil 78). Şekil 78a’da farklı tavlama sıcaklığında alınan fotoakım performansları incelendiğinde, tavlama sıcaklığı, 200 °C’den 400 °C’ye yükseltildiğinde nanokompozit elektrotların fotoakım yoğunluğunun artmasına karşılık 600 °C gibi yüksek sıcaklıklara ulaşıldığında fotoakım yoğunluğunda oldukça büyük bir azalma olduğu açıkça görülmektedir. Grubumuz tarafından daha önceden yapılan çalışmada farklı tavlama sıcaklıklarına tabii tutulan ERGO/ZnO elektrodunun alınan FESEM görüntülerinde 200 °C ve 400 °C’de ZnO nanoplakalarında herhangi bir değişiklik gözlenmezken 600 °C’ye çıkıldığı zaman nanokompozit yapısının deformasyona uğradığını bildirmiştir (Gür, 2017). Bu çalışmalar doğrultusunda ERGO/ZnO nanokompozitinin tavlama sıcaklığının fotoakım cevapları üzerindeki etkisi dikkate alındığında, elektrodepozit edilen kompozit filmler için en ideal tavlama sıcaklığının yaklaşık olarak 355 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ’lik fotoakım cevabıyla 400 °C olduğu tespit edilmiştir. XRD ve FESEM sonuçlarıyla da uyumlu olan bu fotoakım değerlerinin büyüklüğü elektron-hol rekombinasyonunu azaltmasının da oldukça güçlü bir göstergesidir. ERGO/ZnO nanokompozitinin optimum tavlama sıcaklığı (400 °C) belirlendikten sonra şekil 78b’de gösterildiği gibi farklı sürelerde (30, 60, 90 ve 120 dk) tavlama işlemi yapılarak

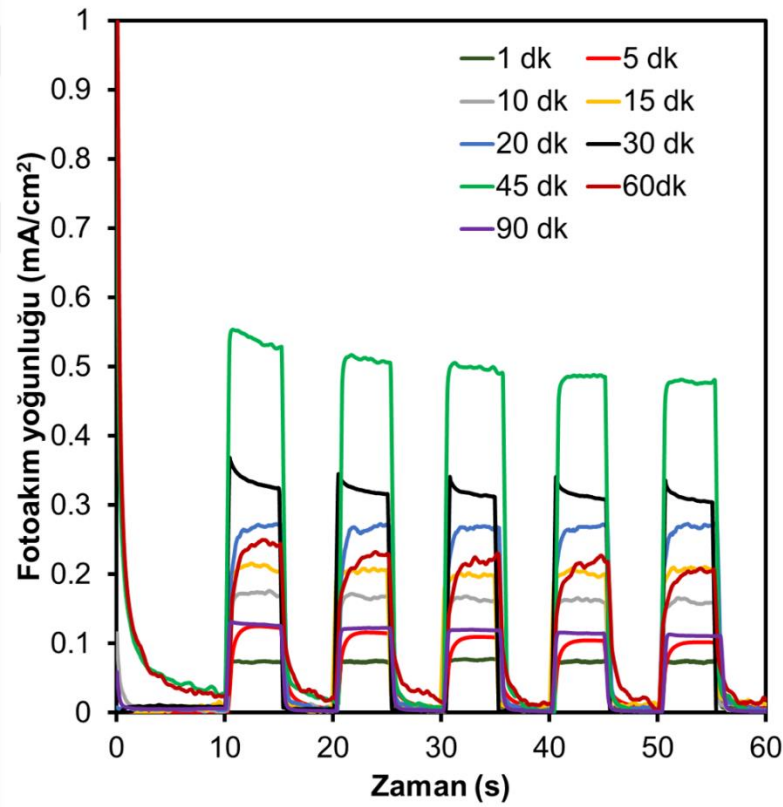
fotoakım yoğunlukları karşılaştırılmıştır. Farklı tavlama sürelerine tavlanan ERGO/ZnO nanokompozitin fotoakım cevapları incelendiğinde en yüksek fotoakım cevabı 60 dakikada tavlanan elektrot göstermiştir. Artan sıcaklık süresine benzer şekilde tavlama süresi arttıkça ZnO nanoplaklarında ve ERGO tabakalarında bozulma meydana geldiği düşünülerek fotoakım cevabının düştüğü öngörülmektedir. Bu çalışmalar doğrultusunda -1.1 V da eş zamanlı olarak elektrodepozit edilen ERGO/ZnO nanokompoziti 400 °C’de 60 dakika boyunca ısıtılma işlemi tabii tutularak hazırlanması kararlaştırılmıştır.



Şekil 78. Yapay güneş ışığı altında farklı (a) sıcaklıklarda ve (b) sürelerde tavlanan ERGO/ZnO nanokompozitlerin 0,24 M Na₂S ve 0,35 M Na₂SO₃ elektroliti içerisindeki fotoakım yoğunlukları.

Şekil 79’da gösterildiği gibi nanokompozitin fotoelektrokimyasal özelliklerinin iyileştirmek için yapılan optimum çalışmalarında tavlama sıcaklığının ve süresinin yanında ERGO/ZnO elektrodunun ITO üzerinde deposizyon süresinin fotoakım performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Işığın verimli bir şekilde absorpsiyonu için film kalınlığının optimum bir değeri, daha iyi bir fotoelektrokimyasal hücre performansı için gereklidir. Bunun için, öncelikle ITO elektrotlar üzerinde 1 ve 90 dakika arasında değişen zamanlarda nanokompozit filmlerin elektrodepozisyonu gerçekleştirildi ve her elektrot 400 °C’de tavlama işlemi uygulanarak kullanıma hazır hale getirildi. İkili ve üçlü bileşik yarıiletken sentezi için geliştirdiğimiz bu elektrokimyasal ko-depozisyon yönteminin en önemli özelliği potansiyel ve deposizyon süresi gibi parametreleri ayarlayarak kalınlık, kristal yapısı ve pürüzlülük gibi filmin morfolojik özelliklerinin kontrol edilebilmesidir. Bu özellikten yararlanılarak, aynı deneysel şartlar altında farklı deposizyon sürelerinde hazırlanan diğer bir değişle farklı film kalınlığına sahip nanokompozit elektrotlar, 0,24 M Na₂S ve 0,35 M Na₂SO₃ elektroliti içerisinde yapay güneş ışığı altında fotoakım performansları incelendi. Farklı deposizyon sürelerinde depozit edilen ERGO/ZnO nanokompozitlerinin fotoakım cevapları incelendiğinde 1 ile 45 dakika arasındaki

sürelerde fotoakım yoğunlukları doğrusal bir artış göstermesine rağmen 60 ve 90 dakikalık sürelerde sentezlenen filmlerin fotoakım değerlerinde ise çok büyük bir oranda azalma gözlemlendi. Çünkü belirli bir kalınlıktan sonra hem ışığın film içerisine nüfuz etmesi azalır ve hemde iç bölgede oluşturulan elektronların büyük bir kısmının toplayıcı elektrota giderken sönmeye yani rekombinasyona uğraması söz konusudur. Bilindiği gibi fotoelektrokimyasal ölçümlerde elektron-boşluk birleşim hızındaki azalma, fotoakımdaki artışla yansıtılır (Kang, Jimeng and Xitao, 2016). Zamana bağlı olarak yapılan fotoelektrokimyasal deneylerin sonucunda, 45 dakikalık depozisyon süresince sentezlenen kompozit filminin, Ag/AgCl referansa karşı 0 mV'da $475 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 'lik en yüksek fotoakım yoğunluğuna sahip olduğu tespit edildi. Yapısal, morfolojik, optiksel karakterizasyonları yanı sıra foto-akım performansları doğrultusunda ERGO/ZnO nanokompozit filmleri için ITO elektrot üzerinde -1,1 V'luk bir sabit bir potansiyel 45 dakikalık depozisyon ve ardından 400 °C'de 1 saat boyunca tavlama işlemi optimum hazırlama şartları olarak belirlendi.



Şekil 79. Yapay güneş ışığı altında farklı sürelerde ITO üzerine elektrodpozit edilen ERGO/ZnO nanokompozit elektroduna ait fotoakım yoğunluklarının karşılaştırılması.

ERGO/ZnO Nanokompozitlerinin QD'ler (CdS, CdTe, Bi₂S₃, CdS/CdTe ve CdS/Bi₂S₃) ile Dekorasyonu ve Deneysel Şartların Optimizasyonu

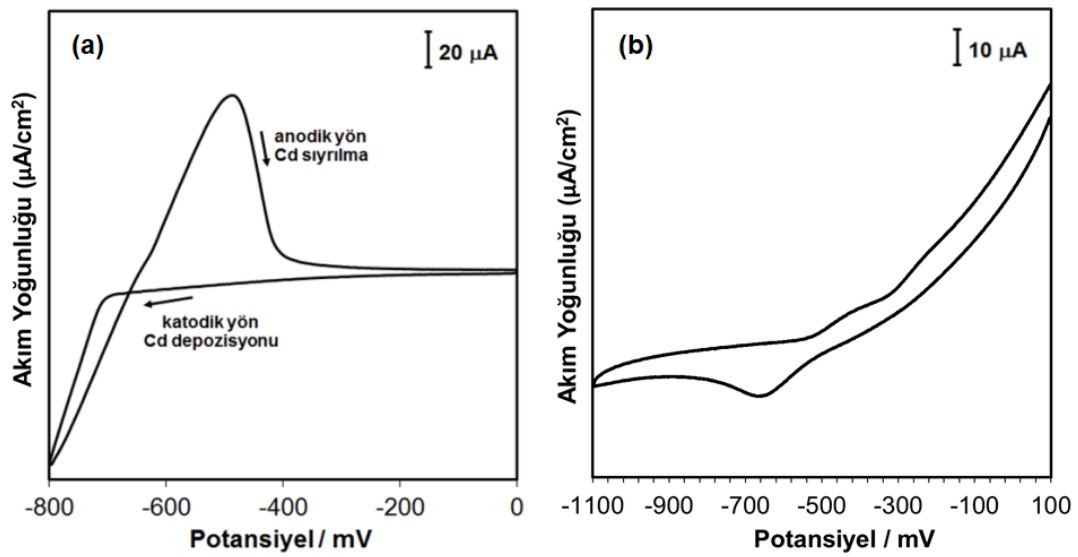
Bu tez kapsamında bir diğer amaç yapısal, morfolojik, optiksel ve fotoelektrokimyasal olarak optimum şartları belirlenen ERGO/ZnO nanokompozitleri üzerine CdS, CdTe, Bi₂S₃ CdS/CdTe ve CdS/Bi₂S₃ ikili bileşik duyarlaştırıcı QD'ler ile dekore ederek yüksek dönüşüm

verimine sahip fotoanotlar sentezlemektir. Günümüze kadar CdS, CdTe, Bi₂S₃ CdS/CdTe ve CdS/Bi₂S₃ gibi bileşik yarıiletken kuantum parçacıkları (QDs), hidrotermal buharlaştırma (Liu *et al.* 2019), elektrodpozisyon (Öznülür ve Demir 2002), vakum buharlaştırma (He *et al.* 2005) ve ardaşık iyonik tabaka adsorpsiyon ve reaksiyonu (SILAR) (Yücel *vd.* 2016) gibi birçok yöntemler kullanılarak üretilmişlerdir. Sentezlenme sürecinde laboratuvar şartlarında sıcaklık, toksik kimyasal maddelere veya vakum ortamına gerek duyulmaması önemli bir avantajdır. Bundan dolayı QD'ların modifikasyonu için SILAR ve elektrokimyasal depozisyon yöntemleri diğer yöntemlere göre laboratuvar şartlarında daha çok uygulama alanı bulmuştur. ERGO/ZnO nanokompozitler üzerine QD'ların modifikasyonu için SILAR ve elektrokimyasal yöntemin dışında grubumuz tarafından geliştirilen Atomik Tabaka Depozisyon-İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyonu (ALD-ILAR) yöntemi kullanılmıştır. Bu üç yöntem kullanılarak hazırlanan QD'lar, ERGO/ZnO nanokompozit filmlerin üzerine dekore edilerek fotoakım performansları karşılaştırılmış ve optimum şartlar belirlenmiştir.

ERGO/ZnO Nanokompozitlerinin Elektrokimyasal Ko-Depozisyon Yöntemi Kullanılarak CdS QD'leri ile Dekorasyonu

Depozisyon potansiyeli, depozisyon süresi ve tavlama sıcaklığı gibi parametreler dikkate alınarak optimize edilen şartlarda sentezlenen ERGO/ZnO nanokompozit elektrotların CdS QD'lar ile modifikasyonu için ilk yöntem olarak elektrokimyasal ko-depozisyon yöntemi kullanıldı. Araştırma grubumuz tarafından geliştirilen ve aynı zamanda birçok metal oksit ve bileşik yarıiletkenin depozisyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği elektrokimyasal kodepozisyon yöntemiyle daha önceden Au elektrot üzerinde bileşik yarıiletken CdS sentezi için optimum depozisyon şartları rapor edildi (Şişman *vd.* 2007). Au elektrot üzerinde, Cd²⁺ ve S²⁻ iyonlarını içeren tek bir çözeltiden tek bir depozisyon potansiyelinde CdS sentezinin sağlandığı bu ko-depozisyon yöntemi, QDSSC'lerde alttaş olarak kullanılacak olan ITO-ERGO/ZnO elektrot için yeniden optimize edildi. Şekil 80'de gösterildiği gibi elektrokimyasal ko-depozisyon yöntemi ile CdS QD'larının modifikasyonu için dönüşümlü voltametri deneylerinden faydalanılarak her bir iyonun elektrokimyasal davranışları incelendi. Şekil 80a ve Şekil 80b'de ITO-ERGO/ZnO elektrot için sırasıyla 0,05 M Cd(CH₃COO)₂ + 0,15 M EDTA ile 0,005 M Na₂S + 0,15 M EDTA içeren sulu çözeltiler (pH'sı 6,5) için ayrı ayrı alınmış olan dönüşümlü voltamogramlar verilmiştir. Burada EDTA, bir arada bulunan Cd²⁺ ve S²⁻ iyonları arasındaki kimyasal çökmeyi engellemek için bir metal kompleksleştiricisi olarak kullanıldı. Şekil 80a'daki Cd²⁺ iyonu için alınan bu voltamogram incelendiğinde, elektrot potansiyeli katodik yönde değiştirildiğinde akım yoğunluğunun yaklaşık olarak -600 mV'a kadar sabit olduğu ancak bu potansiyelden sonra akım yoğunluğunda negatif yönde hızlı bir artış olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Potansiyelin geri dönüşümünde ise -650 mV'da bir çapraz geçiş

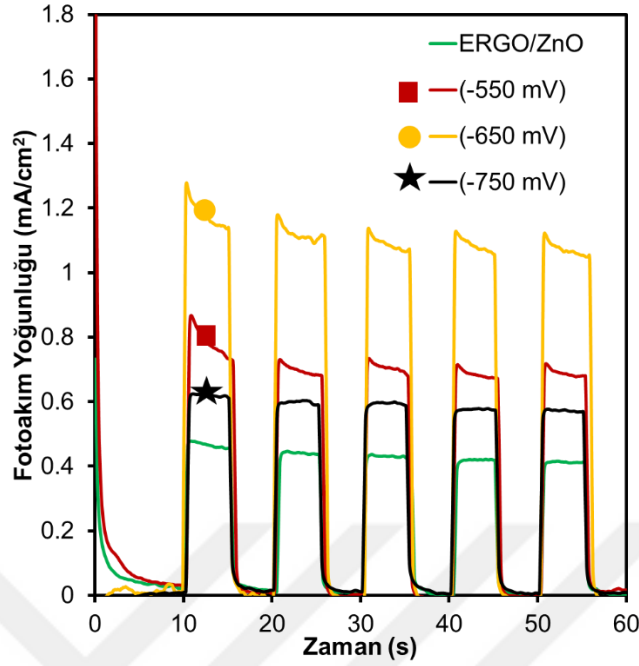
(crossover) görülür. Katodik yöndeki bu pikte birlikte çapraz geçiş ise Cd'un elektrodpozisyonunun Cd ile ön kaplanmış kompozit elektrotlar üzerinde farklı çekirdekleşme potansiyellerine sahip olmasından kaynaklanır. Şekil 80b, S^{2-} iyonlarını içeren çözeltide ise depozisyon akımı Cd'un tam tersi yönde yani anodik tarama esnasında sülfürün depozit olduğu potansiyele ulaşıldığında büyük bir yükseliş gösterir. CdS nanoparçacıklarının depozisyonunu gerçekleştirmek için bu voltamogramlar dikkate alınarak her iki elementin de birlikte depozisyonun gerçekleştirilebileceği ortak bir potansiyel değeri belirlemek mümkündür. Eğer elektrot potansiyeli Cd'un indirgendiği bölge ile S'ün yükseltgendiği bölge arasındaki bir potansiyel değerinde sabit tutulursa, Cd ve S'ün çalışma elektrotunun üzerinde birlikte kontrollü olarak depozit olacağı öngörülebilir.



Şekil 80. ERGO/ZnO elektrotunun (a) 0,05 M Cd(CH₃COO)₂ ve 0,15 M EDTA (b) 0,005 M Na₂S ve 0,15 M EDTA içeren çözeltilerde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları

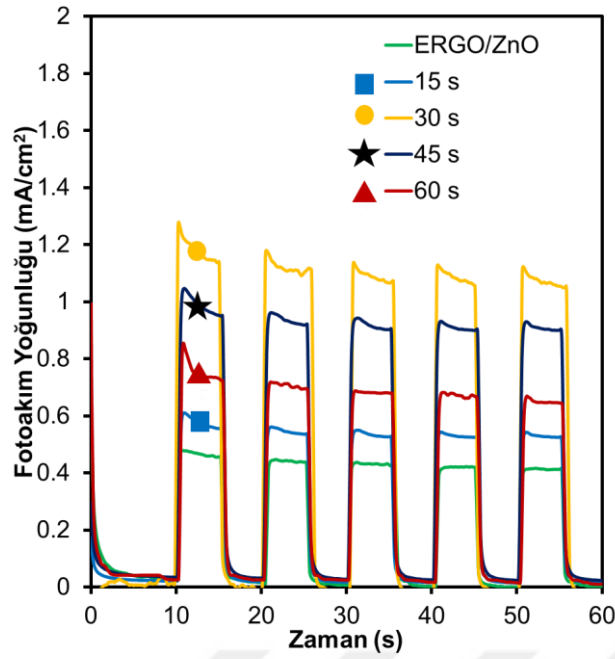
Böylece, Şekil 80'deki voltamogramlar dikkate alındığı zaman, hem Cd²⁺ iyonlarının ve hem de S²⁻ iyonlarının elektrodpozisyonunun gerçekleşebilmesi için elektrot potansiyelinin -550 mV ile -750 mV aralığında 30 saniye süresinde CdS depozisyonu için potansiyel çalışması yapılmıştır. CdS'ün elektrokimyasal olarak modifikasyonunda seçilen bu değerlerden daha pozitif değerlerde Cd ve daha negatif değerlerde de S depozisyonu gerçekleşmeyeceğinden dolayı hem kadmiyumun ve hemde sülfürün depozisyonun en fazla gerçekleşeceği potansiyel aralığında ko-depozisyonlar yapıldı. Şekil 81'de ITO-ERGO/ZnO nanokompozit üzerine -550, -650 ve -750 mV potansiyellerinde tek potansiyelde depozisyon edilen CdS kuantum parçacıkların fotoakım yoğunlukları karşılaştırılmıştır. 0,24 M Na₂S ve 0,35 M Na₂SO₃ elektroliti içerisinde AM 1.5G'lik (100 mW/cm²) yapay güneş ışığı altında alınan fotoelektrokimyasal ölçümleri incelendiğinde, Cd²⁺ ve S²⁻ iyonlarının depozisyonunun birlikte

gerçekleştiği en iyi potansiyel değerinin -650 mV olduğu fotoakım cevaplarında ($1,2 \text{ mA/cm}^2$) gözlenmiştir.



Şekil 81. ERGO/ZnO nanokompoziti üzerine farklı potansiyellerde elektro-depozit edilen CdS kuantum parçacıkların 0,24 M Na_2S ve 0,35 M Na_2SO_3 çözeltisi içerisindeki fotoakım geçişleri.

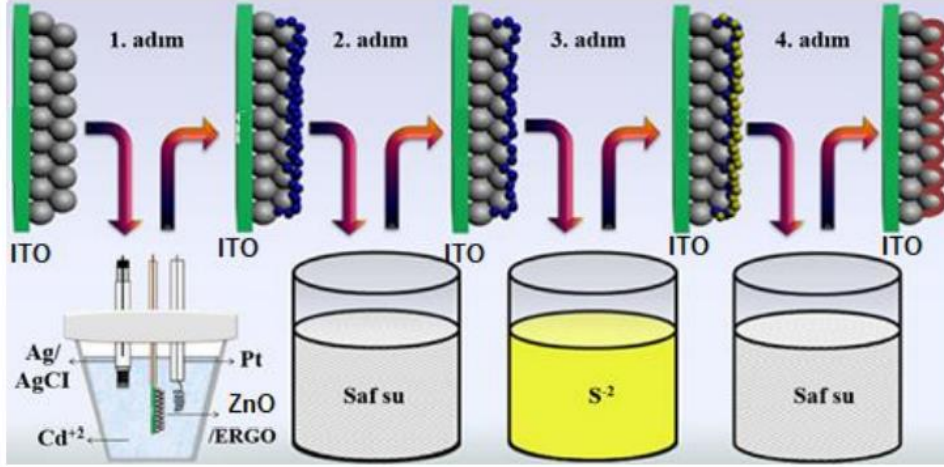
Elektrodepozisyon süresinin, fotoakım yoğunluğuna etkisi incelemek için ERGO/ZnO nanokompoziti üzerinde CdS QD'lar farklı sürelerde depozit edildiler. Şekil 82'de gösterildiği gibi 15, 30 ve 60 saniyelik (sn) depozisyon sürelerinde CdS QD'ları ile dekore edilen elektrotların fotoakım yoğunlukları incelendiğinde 30 sn'den sonra hazırlanan fotoanotların akım değerlerinde önemli bir düşüş olduğu tespit edilmiştir. Elektrokimyasal yöntem ile optimum potansiyelde ve depozisyon süresinde hazırlanan ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektrodu $1,2 \text{ mA/cm}^2$ 'lik bir fotoakım cevabı göstermiştir.



Şekil 82. Elektrokimyasal yöntem ile farklı depozisyon sürelerde CdS ile dekore edilen ERGO/ZnO elektrotlarının fotoakım yoğunluklarının karşılaştırılması.

ERGO/ZnO Kompozitlerinin ALD-ILAR Yöntemi Kullanılarak Kullanılarak CdS QD'leri ile Dekorasyonu

QD'lar ile ITO-ERGO/ZnO elektrotları dekore etmek için grubumuz tarafından geliştirilen oldukça basit ve pratik ikinci bir depozisyon yöntemi olarak "ALD-ILAR" yöntemi kullanıldı. Bu elektrokimyasal yöntemde; metal iyonlarını içeren bir sulu çözeltiden metal nanoparçacıkları elektrot yüzeyine elektrodepozisyon yöntemi ile biriktirildikten sonra aynı elektrotun anyonları içeren farklı bir kaptaki sulu çözeltiye daldırılması sonucunda meydana gelen kimyasal reaksiyonla alttaş elektrot yüzeyinin QD'lar ile dekore edilmesi sağlanmaktadır. Şekil 83'de, ERGO/ZnO nanokompozit üzerine ALD-ILAR yöntemi ile CdS QD'leri ile dekore edilmesini gösteren dört adımlık bir prosedürün şematize şekli gösterilmektedir. İlk adımda, üç elektrotlu bir hücre kullanılarak optimum şartlarda hazırlanmış ERGO/ZnO üzerine elektrokimyasal yöntem ile Cd nanoparçacıklarının depozit edilmesi sağlanırken; ikinci adımda ise, yüzeye tutunamayan türlerin uzaklaştırılması için elektrodu saf su ile yıkanmaktadır. Üçüncü adımda ise hazırlanan ERGO/ZnO-Cd elektrodu S^{2-} iyonları ihtiva eden çözelti içerisine belirli bir süre daldırılarak elektrodepozit edilmiş Cd'nun S iyonları arasındaki kimyasal reaksiyon sonucunda CdS QD'leri oluşumu sağlanmaktadır. Son aşamada kimyasal reaksiyona girmeyen S^{2-} iyonlarının ve elektrot yüzeyine tutunamayan türlerin uzaklaştırılması amacı ile elektrot saf su ile yıkanır ve N_2 gazı ile kurutularak ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektrodu hazırlanması sağlanır. ALD-ILAR ile CdS dekorasyonu için bu dört adımlı tur 1 çevrim olarak adlandırılır.

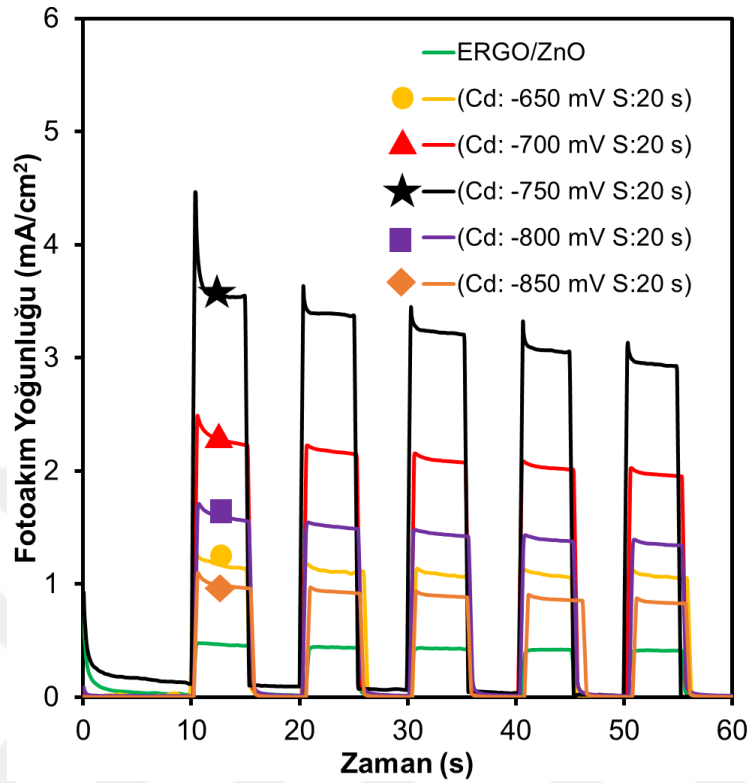


Şekil 83. ITO-ERGO/ZnO elektrotların CdS kuantum parçacıklarıyla dekorasyonu için kullanılan ALD-ILAR yönteminin şematik gösterimi

Atomik Tabaka Depozisyon yöntemi (ALD) ile İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyon (ILAR) yönteminin birleşiminden oluşan (ALD-ILAR) yöntemi ile ITO-ERGO/ZnO elektrotlarının CdS kuantum parçacıklarıyla dekorasyonu için elektrokimyasal kodepozisyon yönteminden farklı olarak 0,05 M $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + 0,1 M EDTA ve 0,1 M Na_2S tuzlarını içeren ayrı ayrı çözeltilerde Cd ve S²⁻ün depozisyonları iki basamaklı bir prosedür ile gerçekleştirilmiştir. Burada, EDTA kuvvetli asidik çözeltilerde ERGO/ZnO kompozitinin çözünmesi nedeniyle zayıf asidik çözeltilerde (pH:6,5) $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 'in çökmesini engellemek amacıyla kullanıldı. ALD-ILAR yöntemi ile yüksek fotoakım performansı gösteren CdS QD'ı temelli fotoanot elektrodu sentezlemek için farklı potansiyellerde ve sürelerde Cd nanoparçacıklarının ERGO/ZnO üzerine sentezi için optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Ayrıca farklı çevrim sayılarında CdS dekore edilerek hazırlanan fotoanot elektrotların fotoakım yoğunlukları incelendi.

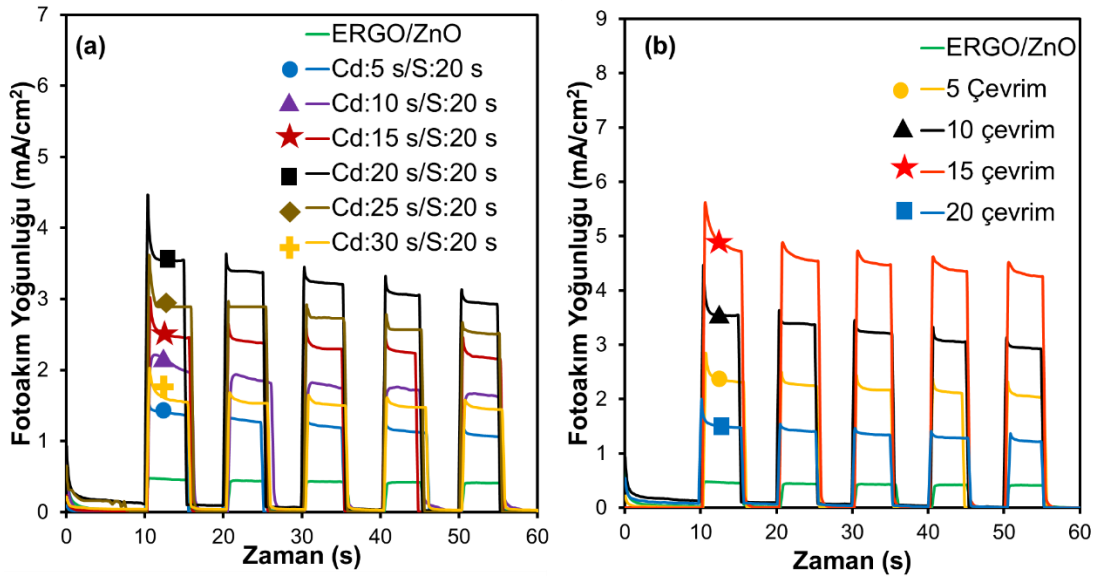
Şekil 80a'daki voltamograma göre; yaklaşık olarak -650 mV'dan sonra Cd^{2+} iyonları indirgenmeye başlamaktadır. 0,05 M gibi yüksek Cd^{2+} iyon konsantrasyonuna sahip bir çözeltide depozisyon potansiyeli büyük bir değer olarak seçilerek elektrot yüzeyindeki çekirdek sayısının fazla olması sağlanabilir. Böylece yüzeyde çok sayıda nanoboyutlara sahip kadmiyum kristallerinin oluşumu ile kontrollü bir büyüme sağlanmış olur. Bu amaçla yapılan optimizasyon çalışmalarında, depozisyon süresi (20 saniye), çevrim sayısı (10 çevrim) ve Na_2S çözeltisine daldırma süresi (20 saniye) sabit tutularak, Cd depozisyon potansiyeli olarak -650 mV, -700 mV, -750 mV, -800 mV ve -850 mV değerlerinde Cd^{2+} depozisyonlar yapılmış daha sonra S²⁻ iyonlarını (0,1 M Na_2S) ihitva eden çözelti içerisine daldırılarak ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektrodu hazırlanmıştır. Şekil 84'de bu potansiyeller sonucunda elde edilen fotoanot elektrotlarının 0,24 M Na_2S ve 0,35 M Na_2SO_3 içeren elektrolit içersinde yapay güneş ışığı altındaki fotoakım yoğunlukların karşılaştırılması gösterilmektedir. Farklı potansiyellerde

ITO-ERGO/ZnO nanokompozit üzerine dekore edilen fotoanot elektrotlar arasında en yüksek fotoakım cevabı $4,15 \text{ mA/cm}^2$ 'lik bir değer ile -750 mV 'da Cd^{2+} iyonlarının depozit edildiği elektrot için elde edildi.



Şekil 84. Cd^{2+} iyonlarının farklı potansiyeller ile depozisyonu sonucu sentezlenen ITO-ERGO/ZnO/CdS elektrotlarına ait fotoakım yoğunlukları.

Şekil 85'de ALD-ILAR yöntemi ile ERGO/ZnO nanokompoziti üzerine CdS QD'nin dekoresinin optimum şartlarını belirlemek için farklı depozisyon süresi ve çevrim sayısı denemelerini göstermektedir. İlk olarak depozisyon süresinin belirlenebilmesi için Cd^{2+} iyonlarının depozisyon potansiyeli (-750 mV), çevrim sayısı (10 çevrim) ve Na_2S çözeltisine daldırma süresi (20 saniye) sabit tutularak farklı sürelerde Cd^{2+} iyonları alttaş üzerine depozit edildi. Daha sonra yüzeye tutunamayan türlerin giderilmesi için saf su ile yıkanan ERGO/ZnO-Cd elektrodu S^{2-} iyonları içeren $0,1 \text{ Na}_2\text{S}$ çözeltisine daldırılarak 20 saniye bekletildi saf su ile yıkandı ve bu işlem 10 çevrim sayısında yapılarak ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektrodu hazırlandı. Şekil 85a'da gösterildiği gibi potansiyel değeri ve çevrim sayısı değiştirilmeksizin farklı sürelerdeki Cd depozisyonu sonucunda sentezlenen CdS dekore ERGO/ZnO elektrotlar için kaydedilen fotoakım cevapları karşılaştırıldığında; en yüksek fotoakım değerinin yaklaşık olarak $4,15 \text{ mA/cm}^2$ ile Cd'un 20 saniye süresince depozit edilen elektrotta gözlemlendi.

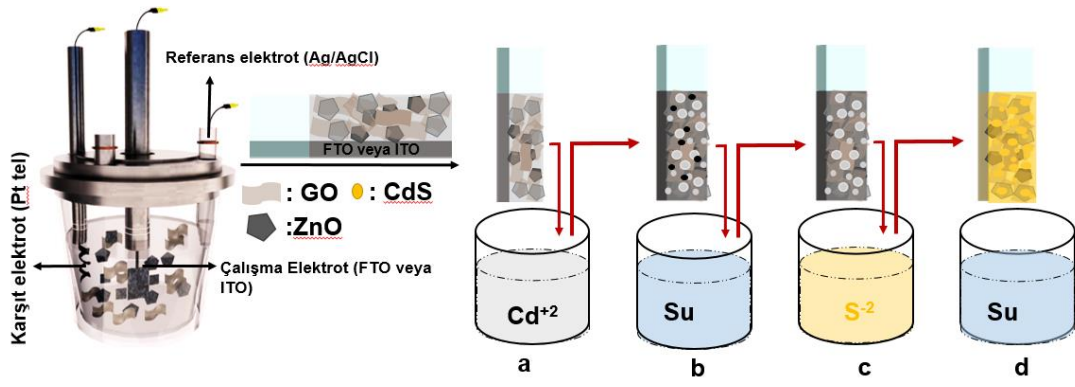


Şekil 85. -750 mV’da Cd nanopartiküllerinin (a) farklı sürelerde (b) CdS’nin farklı çevrim sayılarında ALD-ILAR yöntemi ile depozisyonu sonucu sentezlenen ITO-ERGO/ZnO/CdS elektrotlarının fotoakım yoğunlukları

Şekil 85b’de, ideal potansiyel ve depozisyon süresi belirlenen CdS’ün diğer bir optimum çalışması olarak çevrim sayısının fotoakım ölçümleri üzerine etkisi gösterilmektedir. Burada ilk önce ITO-ERGO/ZnO elektrot üzerine -750 mV’da 20 saniye boyunca Cd iyonları depozit edilmiş ve safsızlıklar giderilmesi için saf suyla yıkandıktan daha sonra elektrot 20 saniye süresince Na₂S çözeltisi içerisine daldırılmıştır. Bu işlem 5, 10, 15 ve 20 çevrim şeklinde gerçekleştirilerek farklı fotoanot elektrotların hazırlanması sağlandı. Değişik çevrim sayılarında kaydedilen fotoakım yoğunlukları incelendiğinde en yüksek fotoakımı değeri olarak 5,20 mA/cm² ile 15 çevrimle dekore edilen CdS temelli fotoanot elektrot gösterdiği tespit edildi.

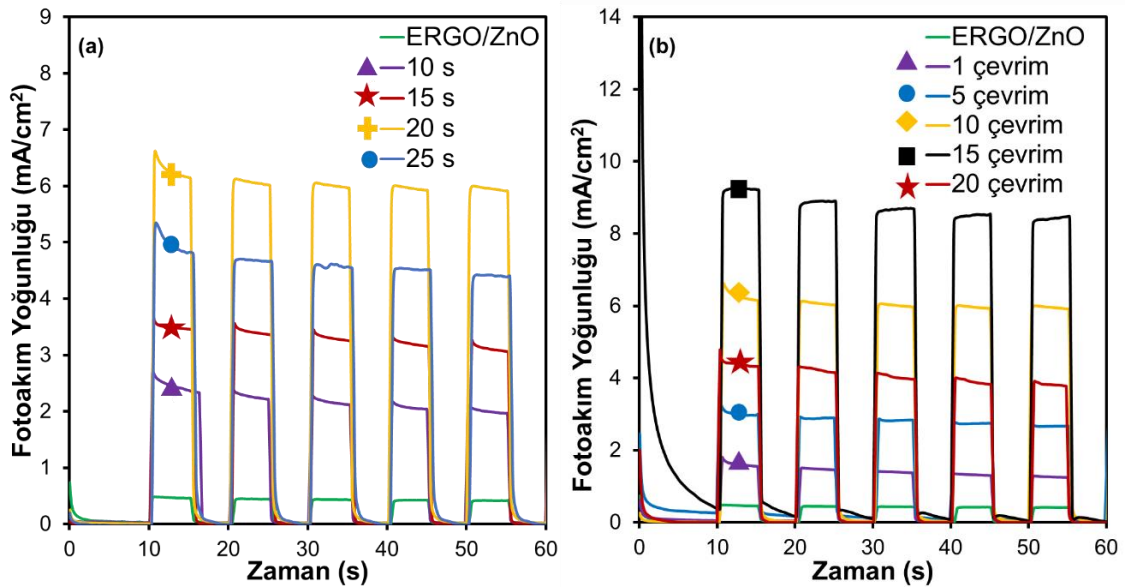
ERGO/ZnO nanokompozitlerinin SILAR yöntemi kullanılarak CdS QD’leri ile dekorasyonu

Şekil 86’da şematize edilen SILAR yöntemi ile sentezlenmek istenilen bileşiğin katyon ve anyon iyonlarını içeren tuz çözeltileri ayrı ayrı hazırlanır. Modifiye edilecek elektrot malzemesi ilk olarak katyon çözeltisine daldırılır ve bir süre bekletilerek katyonun elektrot yüzeyine adsorbe olması sağlanır. Daha sonra yüzeye tutunamayan türlerin uzaklaştırılması için çözeltiden çıkarılan elektrot saf su, metanol veya etanol ile yıkanır. Yıkama işlemi bittikten sonra elektrot anyonun ihtiva ettiği çözelti içerisine daldırılır ve bir süre bekletilir. Son olarak elektrot yüzeyine tutunamayan safsızlıklar giderilmesi için yıkama işlemi yapılır ve bu işlem sırası bir çevrime karşılık gelmektedir. Bu işlem esnasında elektrot yüzeyine adsorbe olan katyon ile anyon arasında kimyasal reaksiyon gerçekleşerek kuantum parçacık yapısı oluşur (Pawar *et al.* 2011).



Şekil 86. ERGO/ZnO elektrotlarının CdS QD'leri modifikasyonu için kullanılan SILAR yönteminin şematik gösterimi

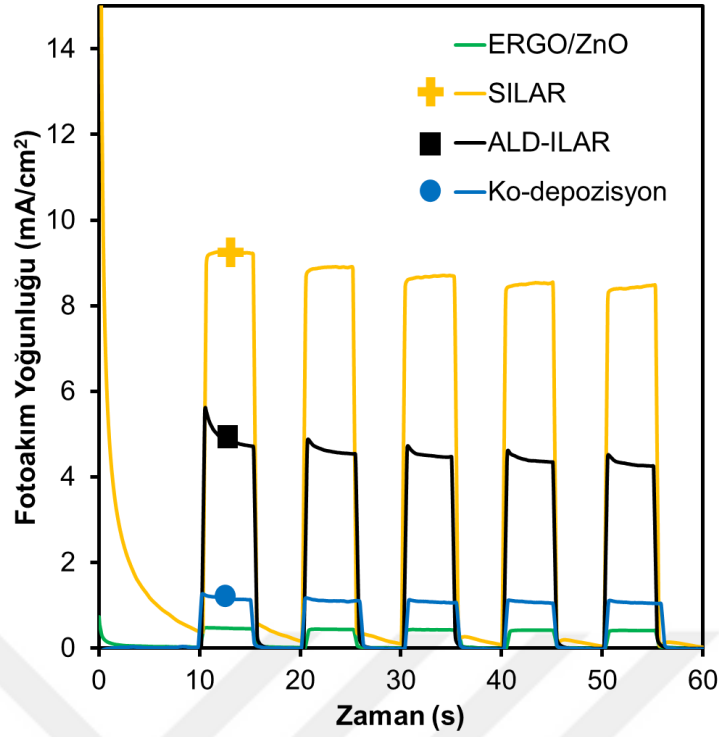
ERGO/ZnO nanokompozitinin SILAR yöntemi kullanılarak CdS QD'leri modifikasyonu sonucu ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektrodunun hazırlanması Şekil 86'da şematize edilmiştir. Bu amaç doğrultusunda Cd^{2+} ve S^{2-} iyonlarının kaynağı olarak sırası ile 0,1 M $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 0,1 M Na_2S tuzlarını içeren sulu çözeltiler kullanılmıştır. SILAR yöntemi ile modifiye edilecek CdS QD'nin optimum şartlarını belirlemek için bekletme süresi ve çevrim sayıları denemeleri yapıldı (Şekil 87). Şekil 87a'da gösterildiği gibi ERGO/ZnO nanokompozit elektrodu her iki çözelti içersinde 10, 15, 20 ve 25 saniye'de bekletilerek CdS QD'ı modifiye edilmiş (10 çevrim) ve fotoakım yoğunlukları karşılaştırılmıştır. Farklı sürelerde ERGO/ZnO nanokompoziti üzerinde sentezlenen CdS temelli fotoanot elektrotlarının fotoakım yoğunlukları incelendiğinde en yüksek cevabı $6,1 \text{ mA/cm}^2$ bir değer ile 20 saniyede hazırlanan ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektrodu vermiştir. Artan film kalınlığı fotoakım performansını doğrudan etkilediği, 25 saniye bekletme süresi ile hazırlanan elektrodun akım yoğunluğundaki düşüş açıkça görülmektedir.



Şekil 87. SILAR yöntemiyle farklı (a) sürelerde ve (b) çevrim sayılarında CdS modifiye edilen ERGO/ZnO elektrotları için kaydedilen fotoakım yoğunlukları.

Şekil 87b’de gösterildiği gibi Cd^{2+} ve S^{2-} iyonlarını içeren sulu çözeltiler içerisinde 20 saniye bekletme süresi kullanılarak alttaş elektrot yüzeyine farklı çevrim sayılarında CdS modifiye edilerek çevrim sayısının fotoakım verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda 1, 5, 10, 15 ve 20 çevrim ile CdS biriktirilerek fotoakım yoğunlukları karşılaştırılmıştır. Farklı çevrim sayılarında sentezlenen ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektrotlarının 0,24 M Na_2S ve 0,35 M Na_2SO_3 elektroliti içerisinde alınan fotoakım performansları incelendiğinde en yüksek fotoakım cevabı $8,78 \text{ mA/cm}^2$ ’lik akım yoğunluğu ile 15 çevrim sayısı ile hazırlanan modifiye elektrotta gözlenmektedir. Artan çevrim sayısı ile fotoakım yoğunluklarında doğrusal bir artış gözlenirken 15 çevrimden sonra ciddi bir düşüş gözlenmiştir. Bu yüzden fotoelektrokimyasal ölçümlerde modifiye edilen QD’lardan alttaş elektroduna yük transferinin iyi bir şekilde olması için sentezlenen fotoanotların film kalınlığı çok önemlidir. Çünkü, elektron ve hollerin elektrolite veya alttaki iletken substrata ulaşmak için duyarlaştııcı tabaka yani QD içerisinde alacağı mesafenin kısa olması gerekir.

Şekil 88’de -1,1 V’da 45 dk boyunca eş zamanlı olarak depozisyon edilen ERGO/ZnO nanokompoziti üzerine elektrokimyasal ko-depozisyon, ALD-ILAR ve SILAR yöntemleriyle CdS QD ile modifiye edilen fotoanotların 0,24 M Na_2S ve 0,35 M Na_2SO_3 elektroliti içersinde alınan fotoakım yoğunlukları gösterilmektedir. ERGO/ZnO’ın fotoakım cevaplarının, CdS ile dekorasyon yöntemlerine bağlı olarak farklı oranlarda arttığı çok açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, yukarıda bahsedilen üç farklı yöntem ile CdS QD’ları ile dekore edilen ERGO/ZnO elektrotu için elde edilen fotoakım yoğunluklarının karşılaştırılması da Tablo 5’de verilmektedir. Bu yöntemlerle hazırlan ITO-ERGO/ZnO/CdS elektrotlarının yapay güneş ışığı altında alınan fotoakım cevapları kıyaslandığında QDSSC’deki veriminin artmasına sebep olacak en iyi yöntemin altlığa göre yaklaşık olarak 18 katlık bir yükselme sağlayan SILAR olduğu belirlenmiştir. Bundan dolayı, sunulan tez kapsamında hem fotoanot elektrotların karakterizasyon işlemleri hemde protip olarak hazırladığımız CdS kuantum nanoparçacıkları ile modifiye elektrot sentezi için SILAR yöntemi kullanıldı.



Şekil 88. Üç farklı yöntem ile ERGO/ZnO nanokompozitinin CdS QD'ler ile modifiye edilerek hazırlanan fotoanot elektrotların, ZnO ve ERGO/ZnO elektrotları ile fotoakım yoğunluklarının karşılaştırılması

Tablo 5. Üç Farklı Yöntem İle Hazırlanan ERGO/ZnO/CdS Fotoanot Elektrotların Fotoakım Yoğunluklarının Karşılaştırılması

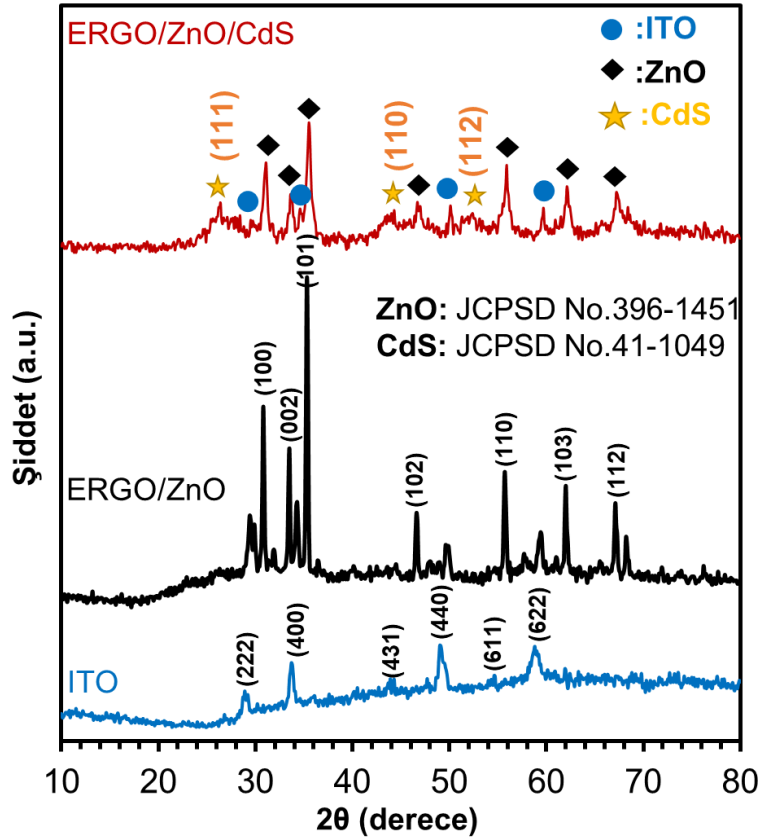
Yöntem	Fotoakım Yoğunluğu (mA/cm ²)
SILAR	8,78
ALD-ILAR	5,20
Ko-depozisyon	1,2

ERGO/ZnO/CdS Fotoanotların Yapısal, Morfolojik ve Optiksel Karakterizasyonu

ERGO/ZnO/CdS Fotoanotların Yapısal Analizi

ITO-ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektrotlarının kristal yapısını incelemek için ilk önce XRD karakterizasyonu yapılmıştır. Şekil 89'de gösterildiği gibi elektrokimyasal yöntem ile -1,1 V'da 45 dk için depozisyon edilen ERGO/ZnO ve SILAR yöntemi kullanılarak 15 çevrim CdS ile modifiye edilen aynı fotoanotun XRD spektrumundaki kırınım pikleri karşılaştırılmaktadır. ERGO/ZnO/CdS ait XRD spektrumu incelendiğinde ITO substratına ait piklerin haricinde ERGO/ZnO nanokompozitine ait 2θ ölçeğinde $31,7^\circ$, $34,3^\circ$, $36,1^\circ$, $47,4^\circ$, $56,4^\circ$, $62,91^\circ$ ve $67,9^\circ$ 'de kırınım piklerine karşılık gelen piklerin varlığında gözlemlenmiştir. Aynı fotoanot elektrodun XRD difraktogramları incelendiğinde sırasıyla (111), (110) ve (112) düzlemlerine ait $26,5^\circ$, $43,8^\circ$ ve $51,7^\circ$ 'lere karşılık gelen kırınım pikleri hekzagonal yapıdaki

CdS bileşiğine yapısına atfedilebilir (JCPDS kart no. 41-1049). Bu XRD sonuçları literatür ile oldukça uyumlu olup SILAR yöntemi kullanılarak ERGO/ZnO nanokompozitin başarılı bir şekilde CdS QD'ları ile modifiye edilebilebildiğini göstermektedir.

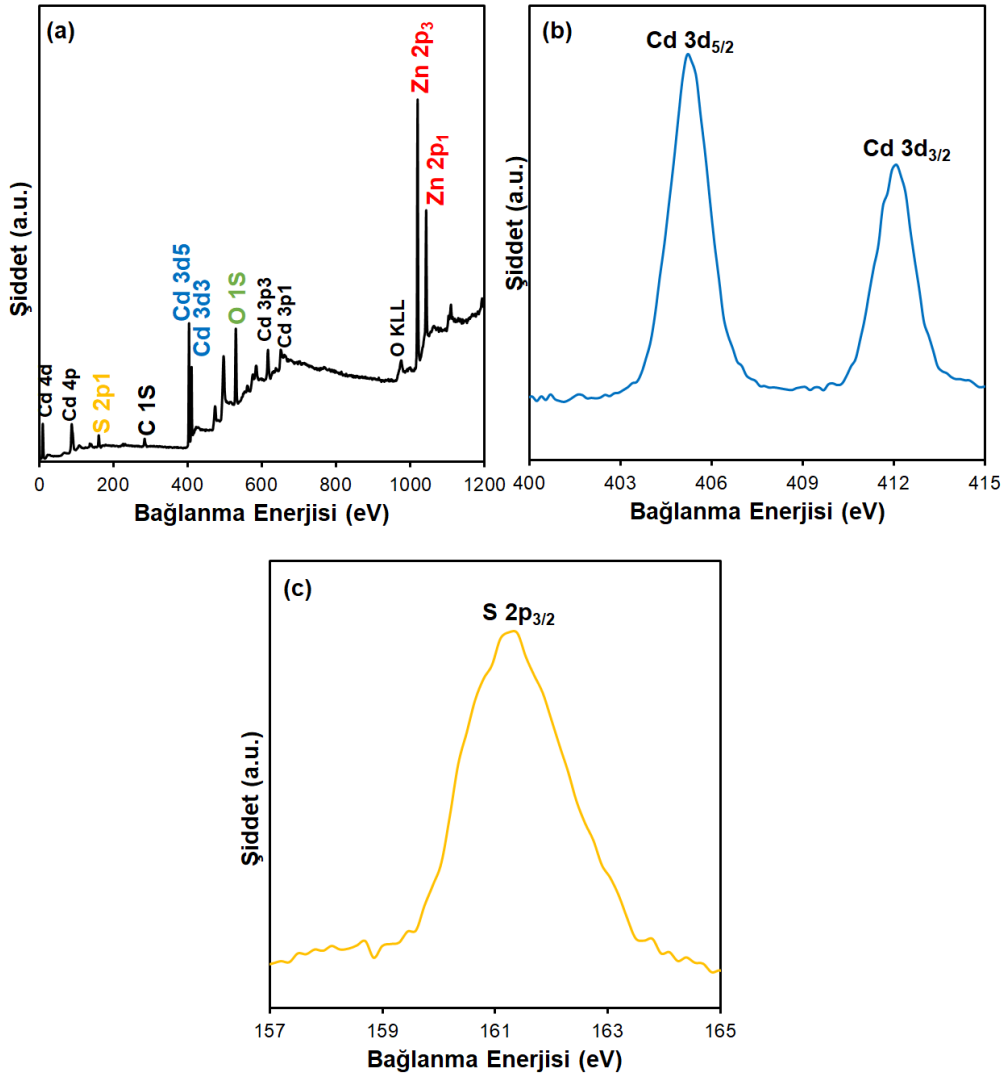


Şekil 89. ITO substrat üzerinde büyütülen ERGO/ZnO ve ERGO/ZnO/CdS elektrotlarına ait XRD spektrumları

ERGO/ZnO/CdS filmindeki CdS'ün kristal boyutu, Debye-Scherrer formülü ile hesaplandı ($D = k\lambda / \beta \cos \theta$, küre parçacıklar için $k=0.99$) (Goswami & Sharma, 2010). Bu formülde: D, parçacık boyutu; 0,94, parçacığın şekline bağlı olan parçacık şekil faktörü; β , ilgili kristalin kristal düzlemlerine karşılık gelen seçili kırınım pikinin yarı pik yükseklik genişliği (FWHM), λ ışık kaynağı olarak kullanılan CuK α ışınlarının dalgaboyu (1.54 Å) ve θ , XRD spektrumunda maksimum pik şiddetine karşılık gelen 2θ değerinden elde edilen Bragg açısıdır. Şekil 89'de kompozite ait XRD spektrumundan, hekzagonal CdS'ün en şiddetli (111) düzleminin yarı pik yükseklik genişliği (FWHM) olarak 0,58 (Rad)'lık değerin Debye-Scherrer denkleminde kullanılmasıyla ortalama kristal boyutu yaklaşık olarak 14,07 nm bulundu.

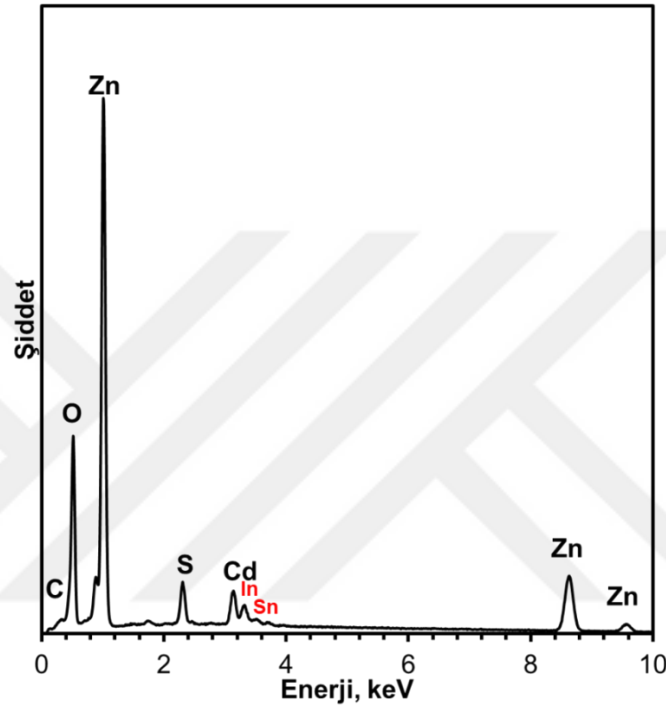
Şekil 90'da ITO substrat üzerinde sentezlenen ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektrodun kimyasal analizleri için alınan XPS spektrumlarını gösterilmektedir. Şekil 90a'da gösterilen fotoanot elektroduna ait genel spektrum incelendiğinde substrata ait piklerin yanı sıra ERGO/ZnO/CdS yapısında bulunan her bir elementlerin bağlanma enerjilerine karşılık gelen piklerin haricinde başka bir elementin varlığı gözlenmemesi istenilen nanokompozit bileşiğinin

başarılı bir şekilde CdS QD ile dekore edildiğinin göstergesidir. ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektrodunun yapısında bulunan Zn 2p, O 1s ve C 1s bölgeleri tek başına alınan ERGO/ZnO nanokompozitinin XPS analizi ile benzerlik gösterir. Bu durum SILAR yöntemi ile CdS QD'ı modifikasyonundan sonra ERGO/ZnO nanokompozit yapısının herhangi bir değişikliğe uğramadığını göstermektedir. Şekil 90b'de fotoanot elektrodun yapısında bulunan Cd elementinin Cd 3d_{5/2} ve Cd 3d_{3/2} enerji bölgesindeki bağlanma enerjilerine karşılık gelen sırası ile 405 eV ve 412 eV iki pik gözlenmiştir. Cd 3d bölgesindeki bu pikler arasında 6,7 eV'luk bir spin yörünge ayrımı Cd²⁺'nin karakteristik özelliğidir (Zhao *et al.* 2016). CdS yapısındaki S 2p bölgesinde bulunan 161,5 eV'taki bağlanma enerjisine karşılık gelen pik S²⁻ atfedilir (Şekil 90c) (Chen *et al.* 2006). ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektrodu için alınan XPS sonuçları, XRD karakterizasyonu desteklerken başarılı bir şekilde SILAR yöntemi ile CdS QD'ların dekore edildiğini göstermektedir.



Şekil 90. ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektrodunun (a) Genel spekturum, (b) Cd 3d ve (c) S 2p bölgelerine ait XPS spektrumları

ERGO/ZnO nanokompoziti üzerine SILAR yöntemi ile CdS QD'ları ile modifiye edilen fotoanot elektrodun elementel analizi Şekil 91'de gösterilen EDS tekniği kullanıldı. ITO substrat üzerinde sentezlenen nanokompozit filmler için alınan EDS spektrumunda ERGO/ZnO yapısında bulunan Zn, O ve C ait piklerin yanı sıra modifiye edilen CdS QD'nin yapısında bulunan Cd ve S elementlerine ait piklerin varlığında gözlenmektedir. Bu piklere ek olarak ITO substratına ait (Sn ve In) piklerin haricinde herhangi bir pikin olmaması sentezlenen fotoanot elektrodunun elementel kirlilik içermediğinin ispatı olarak göstermektedir.

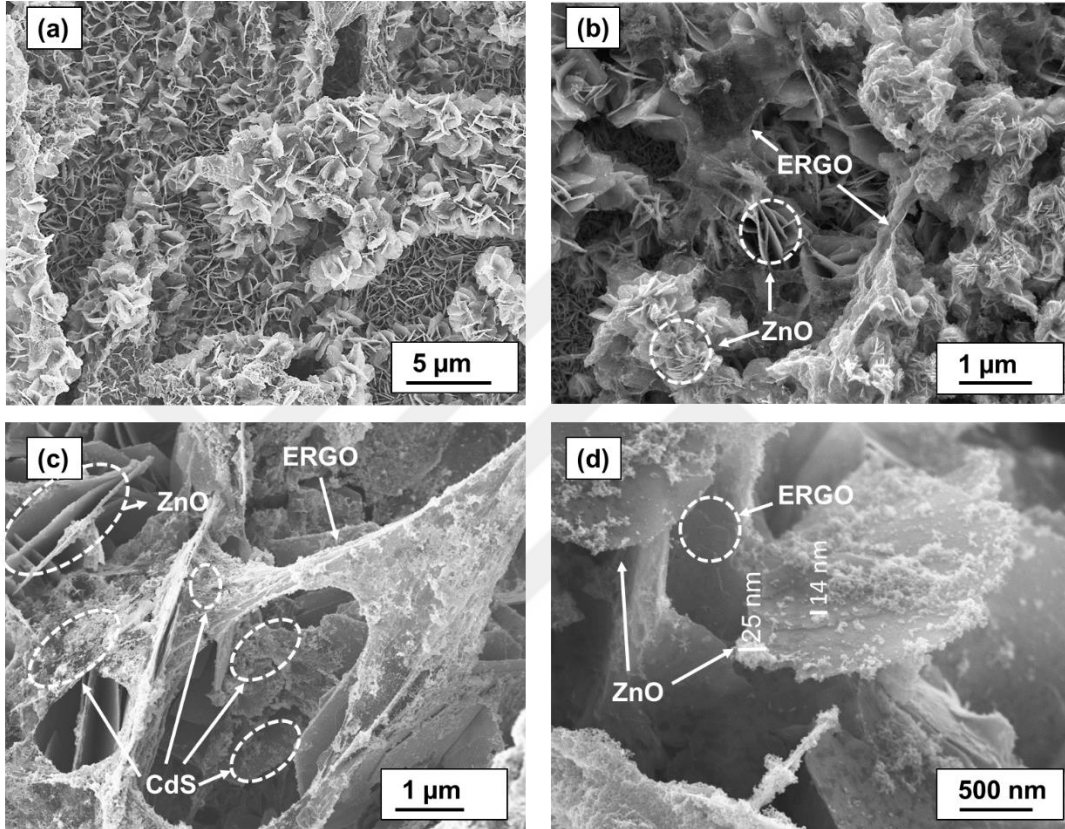


Şekil 91. ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektroduna ait EDS karakterizasyonu

ERGO/ZnO/CdS fotoanotların morfolojik karakterizasyonu

ERGO/ZnO/CdS fotoanotların yüzey morfolojisini incelemek için FESEM tekniğinden yararlanıldı (Şekil 92). ERGO/ZnO nanokompozitinin CdS nanoparçacıkları ile modifiye edildikten sonra alınan farklı büyütme ölçeklerindeki görüntülerinden, ERGO ve ZnO'nun kendilerine has morfolojik özelliklerinin korunduğu görülmektedir. Sentezlenen fotoanot elektrot filmi daha yakından incelendiğinde (50000x) birkaç nm'lik boyutlara sahip CdS nanoparçacıkların buruşuk ve kıvrımlı grafen tabakalarının ve sıra düzenli ZnO nanoplakalarının üzerinde homojen bir şekilde büyüdüğü görülmektedir (Şekil 92c-d). CdS QD'ların uygun boyutlarda ve homojen bir şekilde ERGO/ZnO nanokompozitlerin üzerine kaplaması fotovoltaik uygulamalarda fotoakım verimlerinin artmasına sebep olduğu fotoelektrokimyasal ölçümlerle desteklemiştir. FESEM görüntülerinden elde edilen CdS parçacıklarının boyutlarının (~14 ve 25 nm aralıklarında), Debye-Scherrer eşitliği ile XRD spektrumlarından yararlanılarak hesaplanan parçacık boyutlarından biraz daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum, CdS

parçacıklarının daha küçük kristallerin birleşiminden oluştuğu başka bir ifadeyle CdS nanoparçacıklarının bazılarının kararlılıklarını arttırmak için bir araya gelip agrege olması şeklinde açıklanabilir. Yapısal ve fotoelektrokimyasal karakterizasyon teknikleri ile de desteklenen bu FESEM analizleri, elektrokimyasal yöntem ile eş zamanlı olarak tek potansiyelde sentezlediğimiz ERGO/ZnO filminin, SILAR metodu kullanılarak oldukça dar bir aralıkta değişen boyutlara sahip CdS nanoparçacıkları ile başarılı bir şekilde modifiye edildiğini açık bir şekilde kanıtlamaktadır.

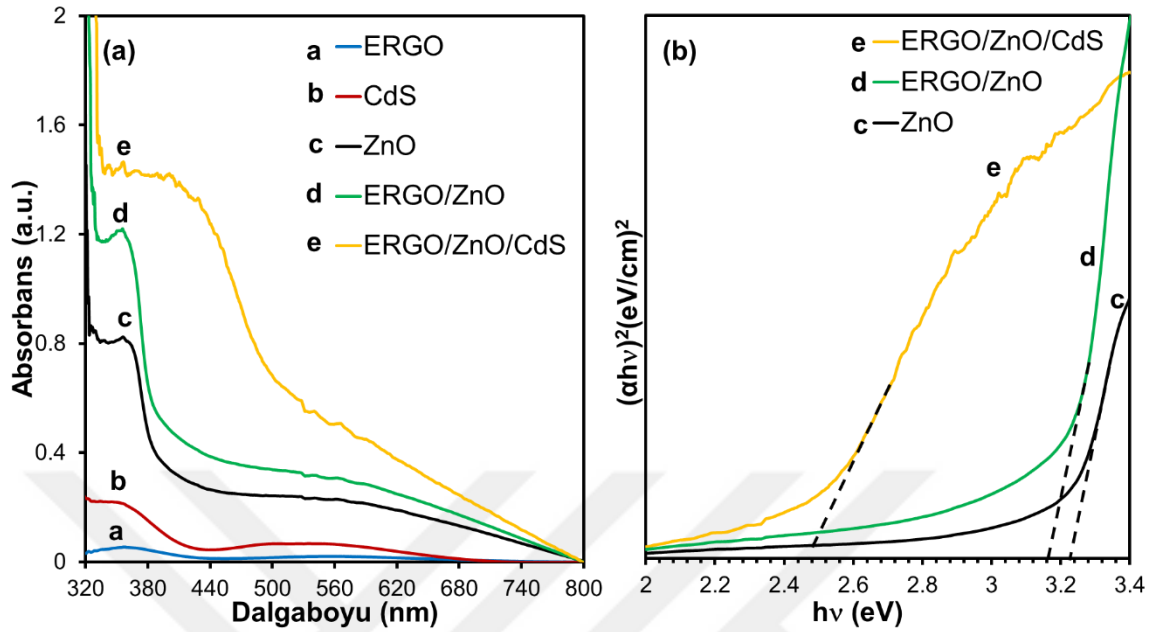


Şekil 92. ERGO/ZnO/CdS fotoanoduna ait değişik büyütmelerde alınan FESEM görüntüleri.

ERGO/ZnO/CdS fotoanotların optiksel ve fotoelektrokimyasal karakterizasyonu

Şekil 93’de ITO kaplı kuartz substrat üzerinde belirlenen optimum şartlarda büyütülen ERGO-(a), CdS-(b), ZnO-(c), ERGO/ZnO-(d) ve ERGO/ZnO/CdS-(e) örneklerinin 320-800 nm aralığında alınan UV-Vis absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması ve optiksel yasak enerji bant aralığı değerleri gösterilmektedir. Şekil 93a’da ITO üzerine sentezlenen CdS QD’ler görünür bölgede ERGO’inkine kıyasla daha fazla absorpsiyon gösterir. ZnO ve ERGO/ZnO sırasıyla ~380 nm ve ~410 nm’de absorpsiyon kenarına sahipken yapıya CdS modifiye edildikten sonra band kenarı ~500 nm’ye doğru kaydığı açıkça görülmektedir. Öte yandan, ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektrodunun diğer elektrotlara göre daha büyük absorpsiyona sahip olması CdS QD’lerin yasak enerji aralığının (bandgap) görünür bölgenin sınırları içerisinde olması ile açıklanabilir. Ayrıca, sentezlenen fotoanot elektrodun görünür bölgede güçlü

absorpsiyon özelliği göstermesinin diğer bir nedeni olarak ise; yapısında bulunan ZnO, ERGO ve CdS yapıları arasındaki güçlü sinerjik etki ve grafenin sağladığı yüksek iletkenlik ile elektron-hol çiftlerinin hızlı ayrımı gösterilebilir.



Şekil 93. ITO üzerinde sentezlenen ERGO, CdS, ZnO, ERGO/ZnO ve elektrotlarına ait (a) UVgörünür bölge spektrumları ve (b) ZnO, ERGO/ZnO ve ERGO/ZnO/CdS elektrotlarına ait optiksel yasak enerji aralığının hesaplanmasını gösteren Tauc grafiği

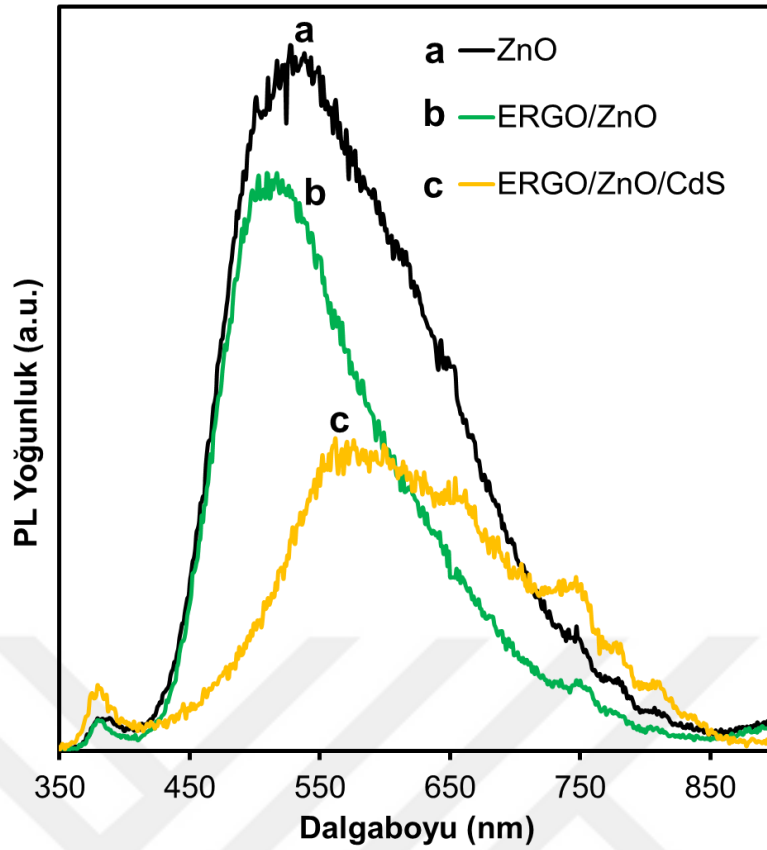
Şekil 93b’de gösterildiği gibi UV-absorpsiyon karakterizasyonundan elde edilen verilerden faydalanılarak doğrudan geçişli yasak enerji aralıklarına sahip ZnO, ERGO/ZnO ve ERGO/ZnO/CdS örneklerinin yasak enerji aralıkları sırası ile 3,23, 3,17 ve 2,43 eV olarak belirlendi (Tablo 6). Bant aralığı enerjisindeki azalma, mevcut fotoanot için görünür bölgedeki ışık absorpsiyonundaki artışın önemli bir göstergesidir.

Tablo 6. ZnO, ERGO/ZnO ve ERGO/ZnO/CdS Elektrotlarının Yasak Enerji Aralıkları

Elektrotlar	Yasak enerji aralığı (eV)
ZnO	3,23
ERGO/ZnO	3,17
ERGO/ZnO/CdS	2,43

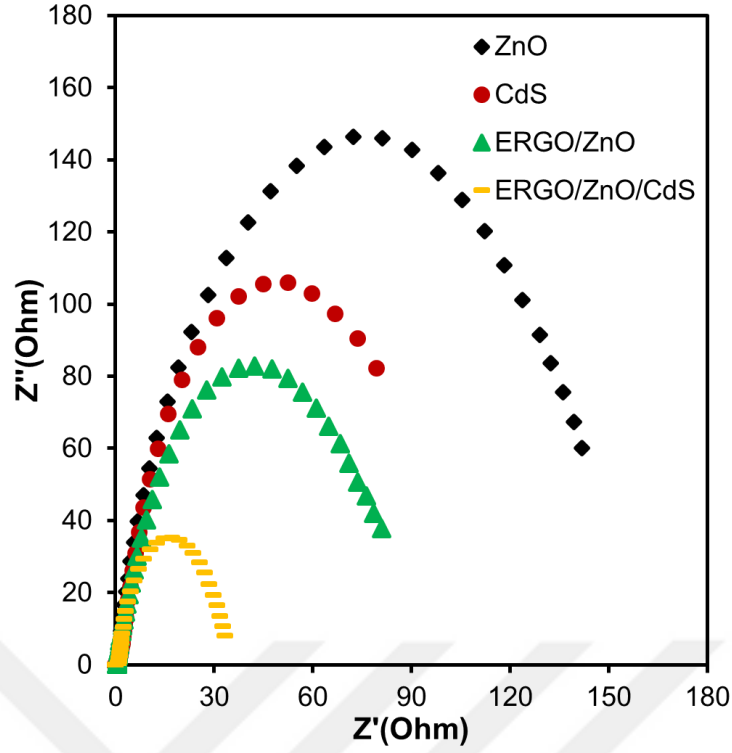
QDSSC’lerde ve diğer PEC uygulamalarında elektron-hol rekombinasyonu, üretilen cihazların performansını önemli bir şekilde etkileyen önemli bir parameteridir. Bu yüzden sentezlenen fotoanotların foto-üretilmiş yük taşıyıcıların ayırma kapasitesini değerlendirmek için fotolüminesans (PL) karakterizasyonu etkili bir yaklaşımdır. Daha yüksek PL yoğunluğu, yük taşıyıcıların rekombinasyon hızının yüksek olduğu anlamına gelirken daha düşük PL yoğunluğu, daha fazla taşıyıcının fotokatalitik sürece katılması anlamına gelir (Hao *et al.* 2014).

Ayrıca PL pik şiddetinin, malzemelerdeki kusur yoğunlukları (yüzey oksijen boşlukları, Zn ara yer atomları vb.) ile doğrudan ilişkili olduğu iyi bilinmektedir (Sun *et al.* 2012). Şekil 94, 325 nm lazer uyarma dalga boyu ile oda sıcaklığında kaydedilen ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b) ve ERGO/ZnO/CdS-(c) elektrotlarının PL spektrumlarını göstermektedir. ZnO-(a), 390 nm'de 350-410 nm aralığında dar bir UV emisyonu ile 540 nm'de geniş bir sarı-yeşil emisyon bandı gösterir. UV emisyon bandı, oda sıcaklığında güçlü elektron-fonon etkileşimlerinden dolayı enerji kaybına atfedilen yakın band kenarı geçişlerinden ve oldukça şiddetli sarı-yeşil emisyon ise ZnO kristallerindeki kusur emisyonundan kaynaklanır. ERGO/ZnO-(b) nanokompoziti, ZnO-(a) ile karşılaştırıldığında benzer PL emisyon bantları verse de, emisyonun yoğunluğu biraz daha zayıftır. ERGO/ZnO elektrodunun emisyon yoğunluklarındaki azalmanın nedeni, ZnO'dan yayılan ışığı absorbe edebilen ERGO olabilir. Aynı zamanda, bu kompozitlerin PL spektrumunun saf ZnO'ye göre maviye doğru kayması da açık bir şekilde görülmektedir ve bu durum sarı-yeşil kusur bandı oluşumunun azalması ile desteklenebilir. CdS QDs dekore edilmiş ERGO/ZnO fotoanot elektrotunun PL spektrumu, 570 nm'de kırmızı kayma ile birlikte daha düşük emisyon yoğunluğunu göstermiştir. Emisyonun görünür bölgeye kayması, CdS QD'lardan gelen emisyonun kaynağıdır. ERGO/ZnO/CdS fotoanoduna ait PL yoğunluğundaki bu azalma; CdS QD dekorasyonu ERGO/ZnO absorpsiyon kenarını görünür bölgeye doğru kaydırarak onun absorpsiyonunu arttırdığı ve foto-uyarılmış elektron hol çiftlerinin etkili bir şekilde ayrılarak yük taşıyıcıların ömrünü uzatması ve böylece rekombinasyon hızının düşmesi ile açıklanabilir (Hao *et al.* 2014). Kısacası, CdS'ün katılanmasının ERGO/ZnO kompozitinin optik özelliklerini değiştirdiği açık bir şekilde gözlenmektedir.



Şekil 94. 325 nm uyarma dalgaboyuna sahip oda sıcaklığında kaydedilen ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b) ve ERGO/ZnO/CdS-(c) modifiye ITO elektrotlarının fotoluminesans spektrumları.

Şekil 95, ITO üzerinde sentezlenen ZnO, CdS ve ERGO/ZnO ve ERGO/ZnO/CdS örneklerine ait 0.1-100 kHz frekans aralığında 5.0 mV AC voltaj genliği ile 0,24 M Na₂S ve 0,35 M Na₂SO₃ elektrolit içerisinde ve AM 1.5G (1 sun, 100 mW/cm²) güneş ışığı altında alınan Nyquist grafiklerini göstermektedir. ZnO, CdS, ERGO/ZnO ve ERGO/ZnONWs/CdS numunelerinin ESR değerleri hemen hemen aynı iken yük transfer dirençleri (R_{ct}) sırasıyla yaklaşık 158.6 Ω , 119.5 Ω ve 90.5 Ω ve 33.2 Ω olduğu görülmektedir. EIS ölçüm sonuçlarına göre ERGO/ZnO/CdS fotoanodun sahip olduğu R_{ct} değerleri diğer elektrotlara göre en küçük yarıçapa sahip olması; fotoanot elektrodu oluşturan ERGO, ZnO ve CdS arasındaki sinerjik etkinin iyi olmasının, malzeme/elektrolit arayüzünde daha hızlı yük transferinin ve daha düşük bir iç direncin varlığının bir sonucudur.



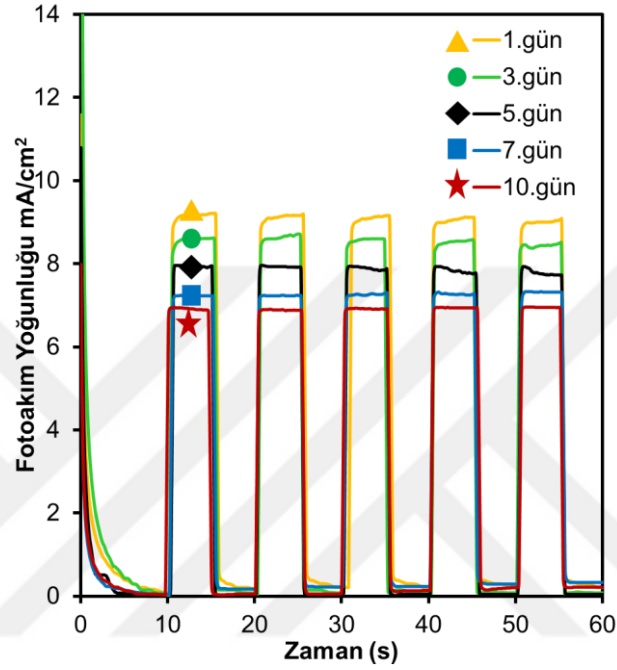
Şekil 95. ZnO, CdS, ERGO/ZnO ve ERGO/ZnO/CdS örneklerinin yapay güneş ışığı altında kaydedilen Nyquist diyagramları

ERGO/ZnO/CdS elektrodunun kararlılığını belirlemek için yine fotoakım yoğunluk ölçümlerinden yararlanıldı (Şekil 96). Bunun için yapay güneş ışığı altında 0,24 M Na₂S ve 0,35 M Na₂SO₃ içeren elektrolit çözeltisinde farklı günlerde ölçümler alınarak değerlendirildi. Şekil 96a'da elektrolit içinde 1, 3, 5, 7 ve 10 gün bekletilen fotoanot için alınan fotoakım yoğunlukları gösterilmektedir. ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektrodunun farklı günlerde alınan fotoakım yoğunlukları karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 8,7 mA/cm²'lik başlangıç fotoakım cevaplarında sırasıyla %4, %11, %21 ve %29'lik bir dereceli düşüş olmasına rağmen 10. günden sonra akım yoğunluğunun düşüşünün azaldığı gözlemlendi (Şekil 96). Fotoakım yoğunluklarının azalması literatürde 0,24 M Na₂S ve 0,35 M Na₂SO₃ elektrolitinin ERGO/ZnO/CdS kompozit elektrotu için uzun sürelerde fotokorozif etki oluşturması şeklinde açıklanmaktadır (Han *et al.* 2014). Bu durum fotoanot-elektrolit arayüzeyinde meydana gelen aşağıdaki reaksiyonlar sonucu SO₃²⁻ ve S²⁻ iyonlarının zamanla tükenmesine dayandırılmaktadır.





Ancak, bütün bu sonuçlar dikkate alındığında bu kompozit elektrodun günlerce elektrolit içerisinde bekletilmesine ve ışık altında değerlendirilmesine karşı fotokorozyona karşı dirençli olduğu ve güneş pili uygulamaları için uygun fotoanot olarak kullanılabileceği öngörülmektedir.



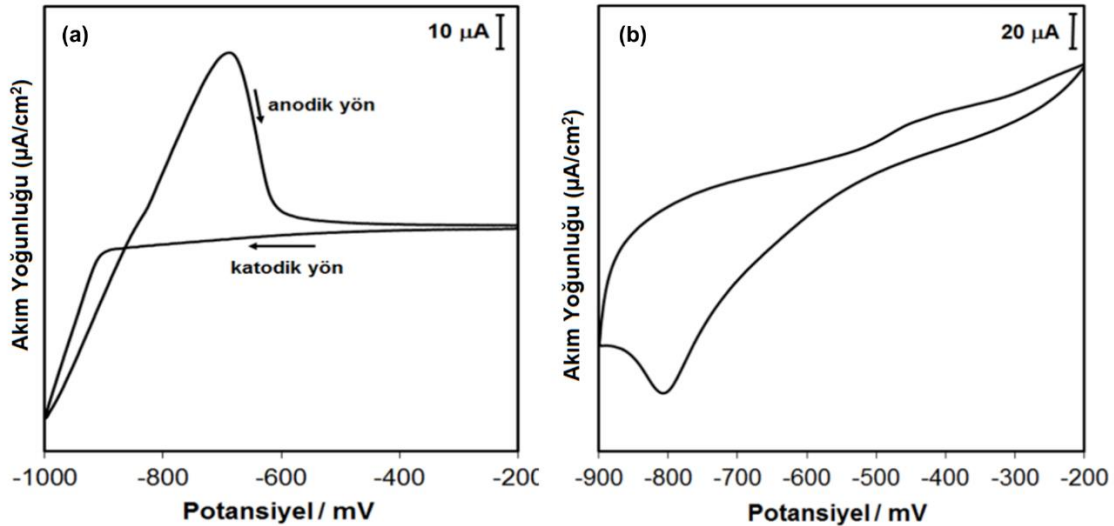
Şekil 96. Optimum şartlarda hazırlanan ITO-ERGO/ZnO/CdS fotoanodu için 0,24 M Na₂S + 0,35 M Na₂SO₃ elektroliti içerisinde farklı günlerde alınan fotoakım yoğunlukları

ERGO/ZnO nanokompozitlerinin CdTe QD'leri ile dekorasyonu

ERGO/ZnO nanokompozitlerinin elektrokimyasal ko-depozisyon yöntemi kullanılarak CdTe QD'ler ile dekorasyonu

ERGO/ZnO nanokompozit elektrotların CdTe gibi tellür temelli QD'lerle elektrokimyasal dekorasyonları için bileşik yarıiletken CdS QD'nin deposizyonlarına benzer işlemler uygulanmıştır. CdTe deposizyonunda, aynı ortamlarda (asidik), metal iyonları ile (Cd²⁺) ile TeO₂'in kimyasal olarak etkileşimleri söz konusu değilken, aynı metal iyonları ile Na₂S çözeltileri kimyasal olarak etkileşerek sülfürleri halinde çökebilirler. Bu ortamlarda da metal iyonlarının hidroksitleri şeklinde çökmelerini engellemek için kompleksleştirici (pH: 9 ortamında) olarak yine EDTA kullanıldı. Ayrıca diğer önemli bir nokta da tellürün çözünürlüğüdür. Yani, Te²⁻ pH'sı yaklaşık 2'den küçük ve pH'sı 8'den büyük ortamlarda yeterince çözünür. Ancak, asidik ortamdaki çalışmalarda da ERGO/ZnO nanokompozit filmi çözündüğünden dolayı, çalışmalarımız boyunca tellür içeren QD'leri deposit etmek için genellikle bazik ortamlar tercih edildi.

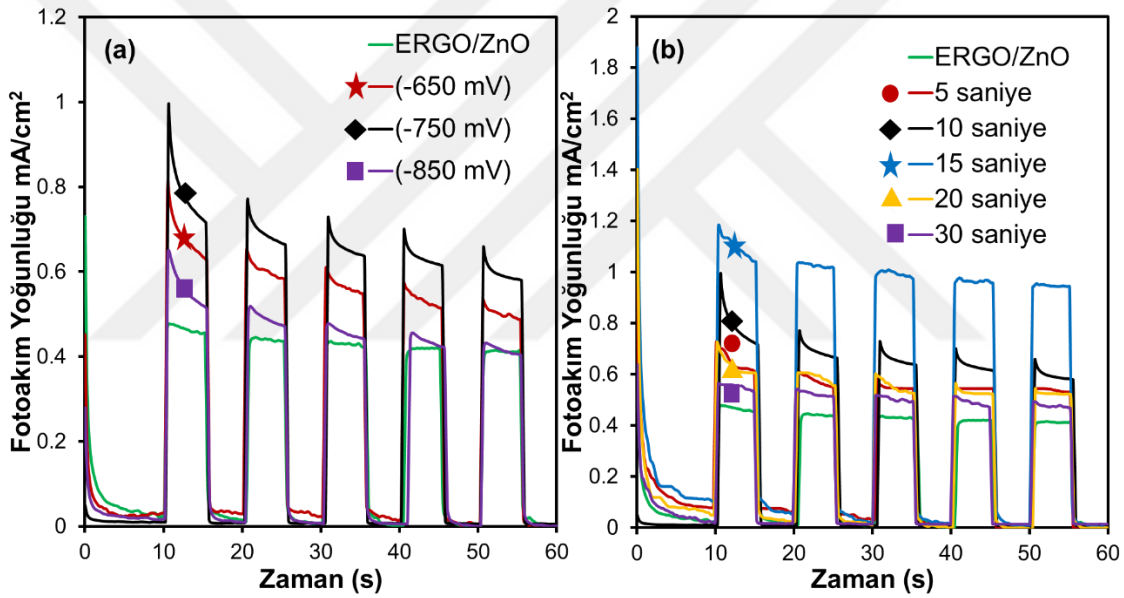
Bant aralığı enerjisi (~ 1.50 eV) görünür bölgeye düşen az sayıdaki bileşik yarıiletkenlerden birisi olan CdTe'nin elektrokimyasal ko-depozisyonu içinde, 0,05 M $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 0,005 M TeO_2 ve 0,15 M EDTA ihtiva eden bir çözeltiden her iki türün elektro-depozisyonunun sağlanacağı ortak bir potansiyel değeri bulunmaya çalışıldı. Aynı çözeltiden eş zamanlı depozisyonun sağlandığı bu metodun temeli, bileşik yarıiletkenin her bir elementinin depozisyon potansiyelinden yararlanarak uygun bir potansiyel aralığı belirlemeye dayandığından dolayı öncelikle yine dönüşümlü voltametri çalışmaları yapıldı. ITO-ERGO/ZnO elektrotunun hem 0,15 M EDTA ve 0,05 M $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ türlerini içeren çözelti (pH: 9) içerisinde (Şekil 97a) ve hem de 0,15 M EDTA ve 0,005 M TeO_2 içeren çözelti (pH: 9) içerisinde (Şekil 97b) elektrokimyasal davranışları incelendi. Daha önce CdS depozisyonu için pH'sı 6,5 olan çözeltide kadmiyum için elde edilmiş Şekil 97'deki voltamogramla karşılaştırıldığında, pH 9 ortamında da ERGO/ZnO kompozit elektrotunun kadmiyumu depozit etmek için gerekli olan potansiyel değerinin daha negatife kayması dışında başka bir farklılık gözlenmedi. Bu durum, bazik ortamda kadmiyum ile EDTA arasındaki kompleksin asidik ortama göre daha güçlü olması nedeniyle kadmiyumun depozisyonu için daha büyük enerji yani potansiyellerin gerekli olduğunu gösterir. Yine aynı kompozit elektrotun TeO_2 içeren bazik ortamdaki elektrokimyasal davranışı incelendiğinde Şekil 97b'de gösterildiği gibi katodik yöndeki tarama esnasında -550 mV'larda başlayan ve -850 mV'da ise bir maksimuma ulaşan tellür depozisyonuna ait belirgin bir pik gözlemlendi.



Şekil 97. ITO-ERGO/ZnO elektrotunun a) 0,15 M EDTA ve 0,05 M $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (pH:9) b) 0,15 M EDTA ve 0,005 M TeO_2 (pH:9) çözeltilerinde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları.

Elde edilen bu voltamogramlar temel alınarak, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, TeO_2 ve kompleksleştiricinin (EDTA) bulunduğu çözeltiden ERGO/ZnO modifiye ITO elektrotu üzerinde CdTe QD'lerinin modifikasyonu için -650 mV, -750 mV ve -850 mV potansiyel

değerlerinde ve farklı sürelerde depozisyon yapılarak fotoakım yoğunlukları karşılaştırıldı (Şekil 98). Farklı potansiyellerde depozit edilen CdTe QD temelli fotoanot elektrotların fotoakım yoğunlukları gözönüne alındığında en ideal potansiyel değerinin -750 mV ($\sim 0,98$ mA/cm²) olduğu tespit edildi (Şekil 98a). CdTe QD'ların modifikasyonu için elektrokimyasal ko-depozisyon yöntemi ile optimum depozisyon potansiyeli olarak belirlenen -750 mV'da farklı depozisyon süreleri (5, 10, 15, 20 ve 30 sn) ile ERGO/ZnO/CdTe fotoanot elektrotlar hazırlandı. Şekil 98b'de gösterildiği gibi, farklı sürelerde hazırlanan bu fotoanot elektrotlar için alınan fotoakım grafikleri karşılaştırıldığında en iyi fotoakım değerinin (1,18 mA/cm²), 15 sn'lik bir sürelik depozisyon sonucunda elde edilen elektrota ait olduğu tespit edildi. Artan film kalınlığı fotoakım performansını etkilendiğinden dolayı 15. saniyeye kadar fotoakım cevabında yükselme görülürken 20. saniyeden sonra fotoakım yoğunluklarında önemli bir düşüş açık bir şekilde görülmektedir.



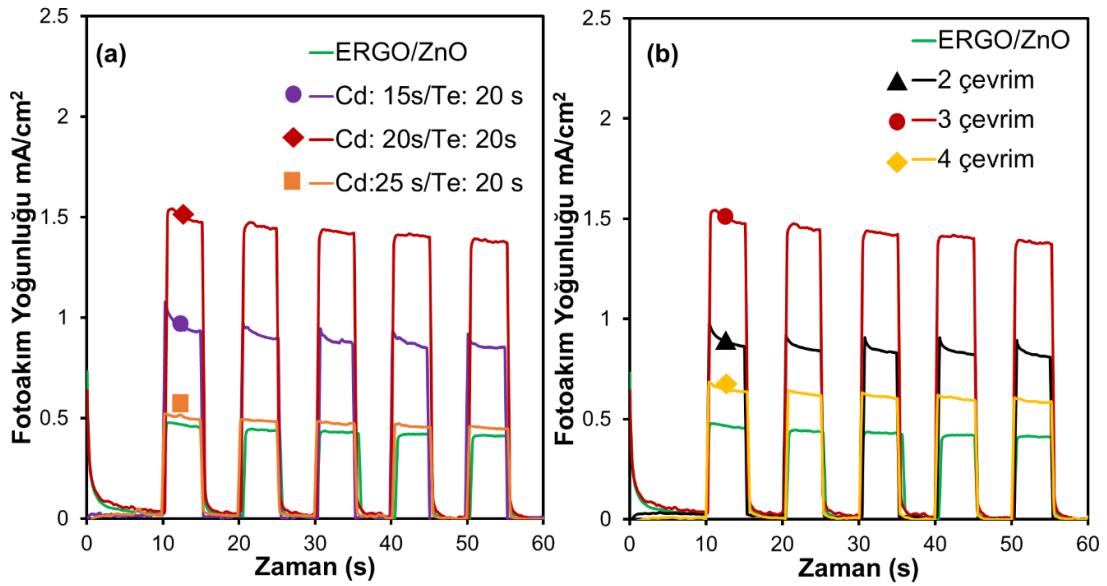
Şekil 98. Ko-depozisyon yöntemiyle farklı (a) potansiyellerde ve (b) sürelerde CdTe QD'ları ile modifiye edilen ERGO/ZnO fotoanotları için kaydedilen fotoakım yoğunlukları.

ERGO/ZnO nanokompozitlerin ALD-ILAR yöntemi kullanılarak CdTe QD'lar ile dekorasyonu

ERGO/ZnO elektrotların CdTe QD'ların diğer bir yöntem olan ALD-ILAR ile modifikasyonunda da en yüksek fotoakım verimini elde etmek için gerekli en ideal şartlar araştırıldı. Bu yöntem ile ko-depozisyonundan farklı olarak tellürün yüzeye kimyasal olarak getirilebilmesi için tellürün anyonik olarak çözelti ortamında bulunması gereklidir. Bu amaç doğrultusunda, atomik tabaka yöntemi ile CdTe QD'ın sentezi için öncelikle saf su içerisinde sodyum bor hidrür (NaBH₄) ile tellür dioksit (TeO₂) çözeltisini indirgeyerek tellür iyonlarını (Te⁻²) içeren çözeltiler hazırlandı. ITO-ERGO/ZnO elektrotlarının CdTe kuantum parçacıklarla modifikasyonu için kullanılan ALD-ILAR yönteminin ilk adımında, Cd nanopartiküllerinin

depozisyonu için 0,05M $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve 0,15 M EDTA çözeltisi içerisinde en uygun potansiyel değeri belirlendi. En uygun potansiyel değeri için daha önce CdTe QD'ların depozisyonu için alınmış olan Şekil 97a'daki voltamogramdan yararlanıldı. İkinci adımda ise, yüzeye tutunamayan türlerin uzaklaştırılması amacıyla hazırlanan ERGO/ZnO-Cd elektrodu saf su ile çalkalandı. Üçüncü adım olarak ise aynı elektrot, etanol ile çözülmüş 1 M NaBH_4 ve 0,05 M TeO_2 ihtiva eden çözeltiye daldırılarak belli bir süre bekletildi. Bu esnada, iyonlar arasındaki kimyasal reaksiyon sonucu CdTe kuantum parçacıklarının oluşumu sağlandı. Son olarak kimyasal reaksiyona girmeyen Te^{-2} iyonların uzaklaştırılması için elektrot yüzeyi saf su ile yıkanarak ve N_2 gazı ile kurutularak ERGO/ZnO/CdTe fotoanot elektrodu hazırlandı.

ERGO/ZnO nanokompoziti dekorasyonu için CdTe QD'nın ALD-ILAR yöntemi ile hazırlanması için Cd^{2+} iyonlarının depozisyon potansiyeli olarak Şekil 84'de verilen fotoakım yoğunlukları doğrultusunda optimum potansiyel olarak -750 mV değeri edildi. Şekil 99, yine CdTe QD'ların sentezi için en ideal şartları belirlemek amacıyla farklı depozisyon sürelerinde ve çevrim sayılarında yapılan denemelerini göstermektedir. İlk olarak Cd^{+2} iyonlarının optimum depozisyon süresinin belirlenebilmesi için Cd depozisyon potansiyeli (-750 mV) ve Te^{-2} iyonlarının ihtiva ettiği çözelti içerisinde elektrodun daldırma süresi (20 saniye) sabit tutuldu. Cd^{+2} iyonlarının farklı sürelerdeki depozisyonu ile hazırlanan CdTe temelli fotoanot elektrotların grafikleri incelendiğinde en yüksek fotoakım cevabı ($1,47 \text{ mA/cm}^2$) 3 çevrimde 20 saniye süresince üretilen elektroda ait olduğu gözlemlendi (Şekil 99a). Şekil 99b'de ise ERGO/ZnO nanokompoziti elektrodu üzerinde CdTe modifiyesi için 2, 3 ve 4 çevrim sayılarında hazırlanan fotoanot elektrotların 0,24 M Na_2S ve 0,35 M Na_2SO_3 çözeltisindeki fotoakım yoğunlukları gösterilmektedir. Potansiyel değeri ve depozisyon süresi değiştirilmeksizin farklı çevrim sayılarında hazırlanan ITO-ERGO/ZnO/CdTe fotoanot elektrotlar için kaydedilen fotoakım cevapları karşılaştırıldığında; $1,47 \text{ mA/cm}^2$ en yüksek fotoakım değerinin CdTe nanoparçacıklarının 3 çevrimde modifiye edildiği elektrota ait olduğu gözlemlenmiştir.



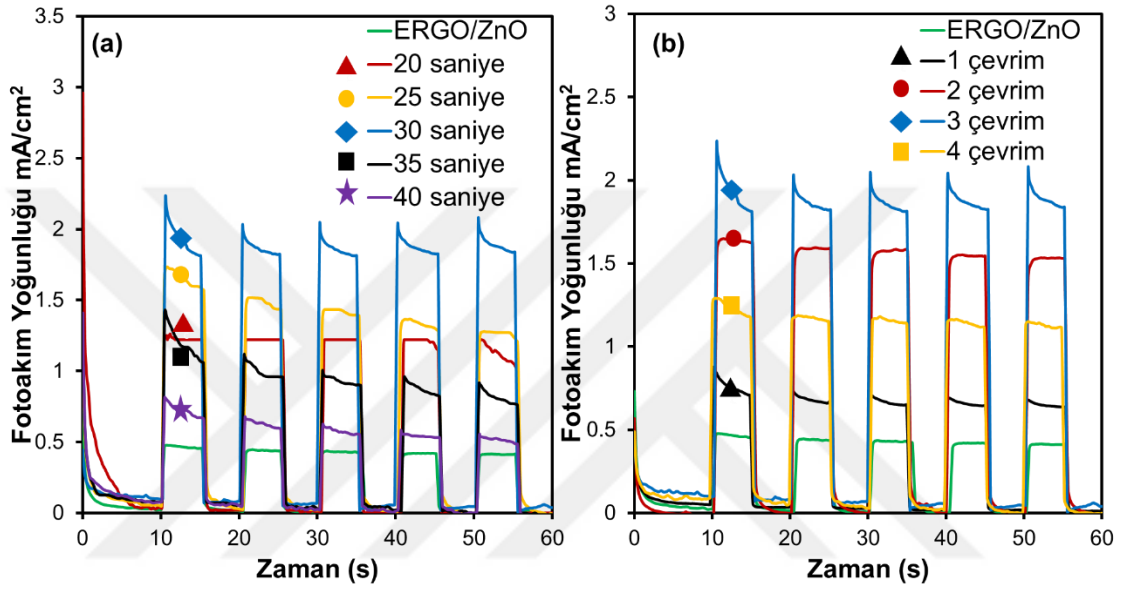
Şekil 99. CdTe QD'ların farklı (a) sürelerde ve (b) çevrim sayılarında ALD-ILAR yöntemi ile sentezlenen ERGO/ZnO/CdTe fotoanotların yapay güneş ışığı altında kaydedilen fotoakım yoğunlukları.

ERGO/ZnO nanokompozitlerinin SILAR yöntemi kullanılarak CdTe QD'lar ile dekorasyonu

SILAR prosesi, kararlı Te^{2-} çözeltilerini hazırlama zorluğundan dolayı metal tellürlerden ziyade özellikle metal sülfürler gibi çeşitli inorganik bileşik yarıiletken ince filmler elektrotların hazırlanması için oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, son on yıl içerisinde Yang ve grubu tarafından (2014), metal tellürlerin depozisyonunda SILAR metodunu uygulamak için uzun süreler boyunca kararlı kalabilen tellür çözeltileri hazırlanmıştır. Böylece, prensipte ve pratikte, SILAR prosesi çözelti ortamında gözenekli metal oksitler üzerine tanımlı bileşime sahip katkılama, alaşım veya çoklu tabaka gibi depozisyona izin veren en iyi kimyasal yol olarak düşünülebilir. Bu nedenle, SILAR yöntemiyle CdTe QD'ları ile ERGO/ZnO nanokompozit elektrotların modifiye edilmesinde, Cd^{2+} adsorpsiyonu için 0,1 M $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ içeren sulu çözelti ile Te^{2-} kaynağı olarak da 1 M NaBH_4 'ün indirgeyici kimyasal olarak kullanıldığı 0,05 M TeO_2 'in sulu çözeltisinden yararlanıldı. Ayrıca her bir türün sulu çözeltisi içerisinde depozisyonundan önce 15 dakika boyunca Ar gazı geçirildikten sonra kullanıldı.

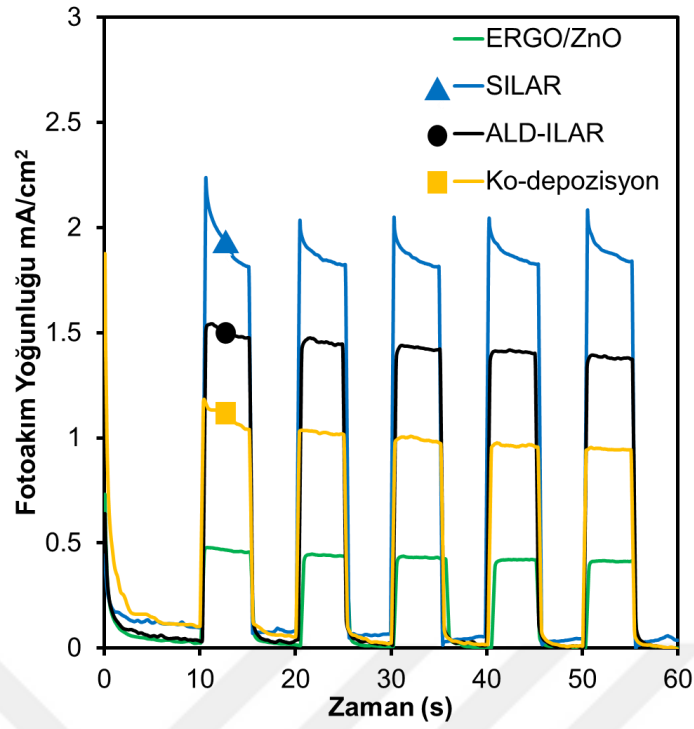
Literatürde yapılan çalışmalarda; CdTe'ün SILAR yöntemi ile sentezinde alttaş olarak kullanılan elektrodun her iki çözelti içerisinde 30 saniye bekletilerek hazırlandığı rapor edilmiştir (Salazar *et al.* 2014). Bu çalışma doğrultusunda bu bekletme sürenin altında (20 ve 25 saniye) ve üstünde (35 ve 40 saniye) ERGO/ZnO nanokompozit üzerine CdTe'ün modifikasyonu gerçekleştirildi (Şekil 100). Farklı bekletme sürelerinde hazırlanan ERGO/ZnO/CdTe fotoanot elektrot için kaydedilen fotoakım yoğunlukları incelendiğinde en

yüksek fotoakım cevabının yaklaşık $2,21 \text{ mA/cm}^2$ 'lik değeri ile 30 saniye CdTe QD'larla ile modifiye edilen fotoanota ait olduğu belirlendi (Şekil 100a). CdS QD'nin dekorasyonu için yapılan optimum çalışmalarda çevrim sayının fotoakım performanları üzerine önemli bir etkisi olduğunu gözlenmişti. Benzer olarak, Şekil 100b'de gösterildiği gibi ERGO/ZnO nanokompozit üzerine 1, 2, 3 ve 4 çevrim ile CdTe QD'ları dekore edilerek fotoakım yoğunlukları karşılaştırıldı. Farklı çevrim sayıları için kaydedilen fotoakım cevaplarından en yüksek fotoakım $2,21 \text{ mA/cm}^2$ değeri ile 3 çevrim olarak hazırlanan CdTe modifiyeli fotoanot için gözlemlendi.



Şekil 100. SILAR yöntemiyle farklı (a) sürelerde ve (b) çevrimlerde CdTe modifiye edilen ITO-ERGO/ZnO elektrotların 0,24 M Na_2S ve 0,35 M Na_2SO_3 elektrolit ortamında yapay güneş ışığı altında kaydedilen fotoakım yoğunlukları

Optimize edilen üç farklı yöntem kullanılarak CdTe QD'larla modifiye edilen ITO-ERGO/ZnO elektrotların yapay güneş ışığı altında kaydedilen fotoakım yoğunlukları karşılaştırıldı (Şekil 101). Tablo 7'de verilen değerlerde açık bir şekilde görüldüğü gibi en iyi fotoakım cevabına sahip elektrodun SILAR yöntemi kullanılarak hazırlanan ERGO/ZnO/CdTe fotoanoda ait olduğu görülmektedir. Bu nedenle, QDSSC uygulamasında kullanılan ERGO/ZnO/CdTe fotoanot elektrotlar ERGO/ZnO'nin SILAR yöntemi kullanılarak CdTe QD'larla modifiye edilmesiyle hazırlandı.



Şekil 101. Üç farklı yöntem ile CdTe QD'ları modifiye edilen ITO-ERGO/ZnO fotoanot elektrotların kaydedilen fotoakım yoğunlukları

Tablo 7. Üç Farklı Yöntem İle Hazırlanan ERGO/ZnO/CdTe Fotoanot Elektrotların Fotoakım Yoğunluklarının Karşılaştırılması

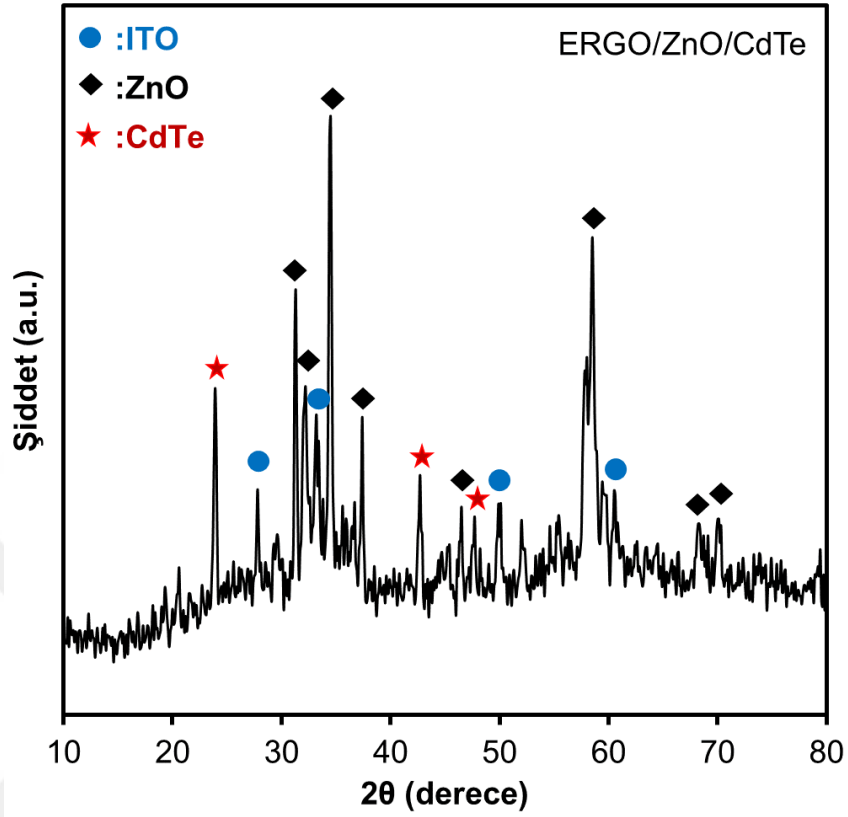
Yöntem	Fotoakım Yoğunluğu (mA/cm ²)
SILAR	2,21
ALD-ILAR	1,47
Ko-depozisyon	1,18

ERGO/ZnO/CdTe Fotoanotların Yapısal, Morfolojik, Optiksel ve Fotoelektrokimyasal Karakterizasyonu

ERGO/ZnO/CdTe Fotoanotların Yapısal Analizi

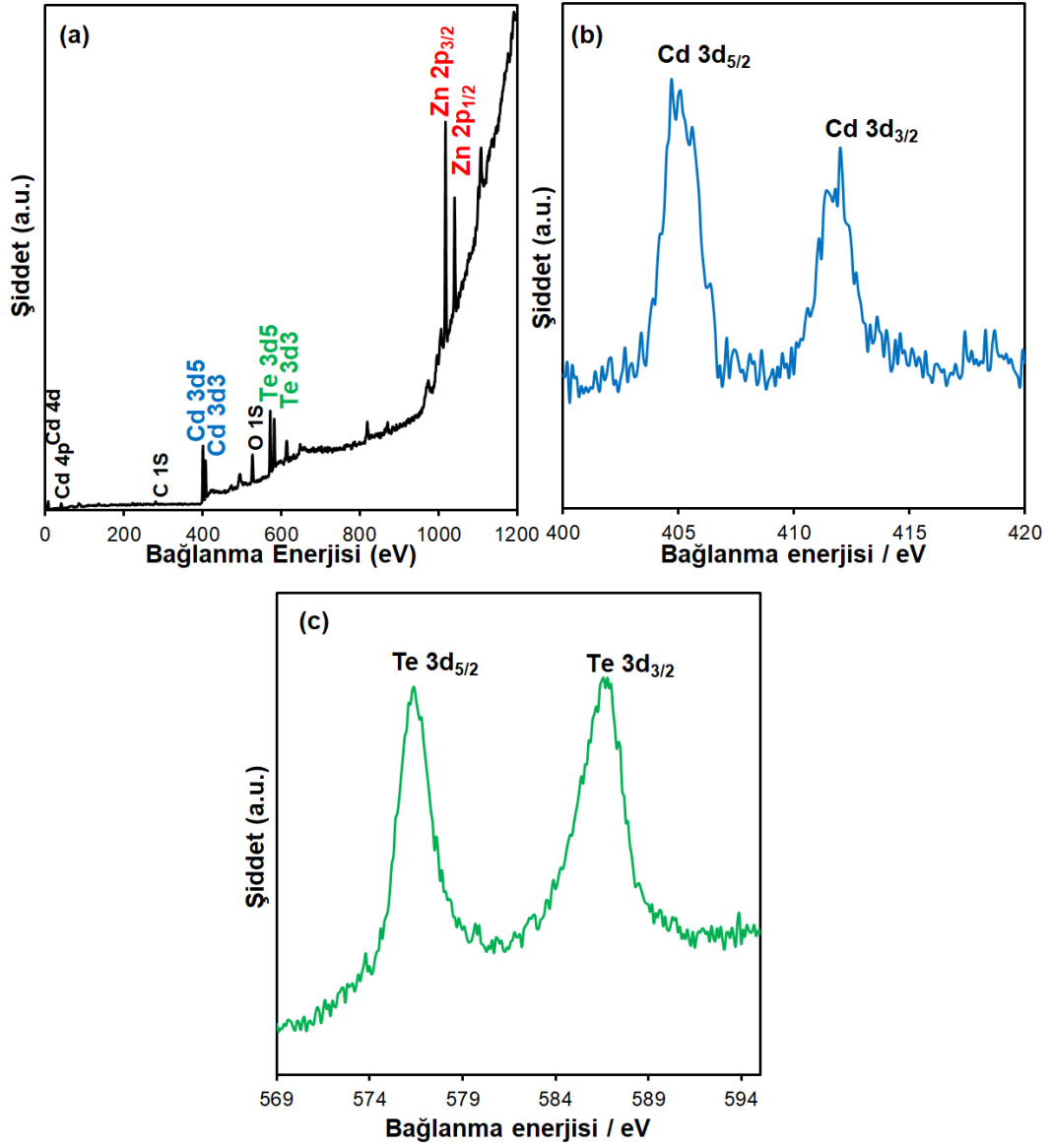
Optimum şartlarda SILAR yöntemi ile hazırlanan ERGO/ZnO/CdTe nanokompozit yapılarının kristal yapısını karakterize etmek için yine XRD tekniğinden faydalanıldı. CdTe kuantum parçacık dekorasyonu sonrasında ITO-ERGO/ZnO/CdTe filmi için alınan XRD spektrumunda (Şekil 102) ZnO'ten kaynaklanan 31,7°, 34,3°, 36,1°, 47,4°, 56,4°, 62,91° ve 67,9°'lerdeki kırınım piklerinde herhangi bir değişiklik olmazken yaklaşık 23,8° (111), 41,2° (220) ve 48,1° (311)'de şiddetli ve keskin kırınım pikleri kübik (çinko blend) yapısına sahip CdTe QD'larının varlığını yansıtmaktadır (JCPDS kart no. 65-1046). Bu spektrumda (111) düzlemindeki 0,37 radyanlık FWHM değeri kullanılarak Debye-Scherrer denkleminde CdTe nanoparçacıkların ortalama kristal boyutu yaklaşık olarak 21,6 nm olarak hesaplandı. ITO-

ERGO/ZnO/CdTe elektrotu için alınan bu XRD spektrum sonuçları, SILAR yöntemi ile CdTe QD'larının başarılı bir şekilde ERGO/ZnO nanokompozitler üzerine modifiye edildiğinin göstergesidir.



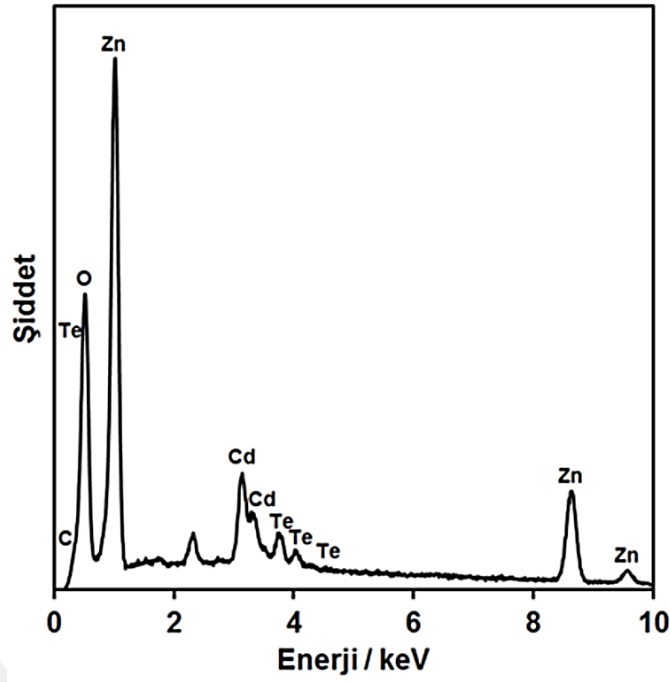
Şekil 102. ERGO/ZnO/CdTe fotoanot elektroduna ait XRD spektrumu.

ITO üzerinde büyütülen ERGO/ZnO/CdTe fotoanodun yüzey bileşiminin belirlenmesi amacıyla XPS karakterizasyonundan yararlanıldı. Şekil 103a'daki genel spektrum incelendiğinde ERGO/ZnO nanokompozitini oluşturan elementlerin (C, O ve Zn) bağlanma enerjilerine karşılık gelen piklerin varlığı açıkça gözükmemektedir. Şekil 103a'da Cd elementi için alınan XPS spektrumuna ait Cd 3d_{5/2} ve Cd 3d_{3/2} bağlanma enerji bölgelerine karşılık gelen 405,1 ve 411,9 eV'da iki pik gözlenmiştir. Şekil 103b'de gösterilen Te 3d çekirdek seviye spektrumunda ise, 576,2 eV ve 588,2 eV'lardaki pikler CdTe kuantum parçacıklarında Te²⁻ varlığını kanıtlamaktadır. Cd 3d ve Te 3d enerji bölgelerine atfedilen bu pikler literatür CdTe için alınan XPS sonuçları ile oldukça uyumludur (Liu *et al.* 2013).



Şekil 103. ERGO/ZnO/CdTe fotoanot elektrodunun (a) Genel spektrum (b) Cd 3d ve (c) Te 3d bölgelerine ait XPS spektrumları

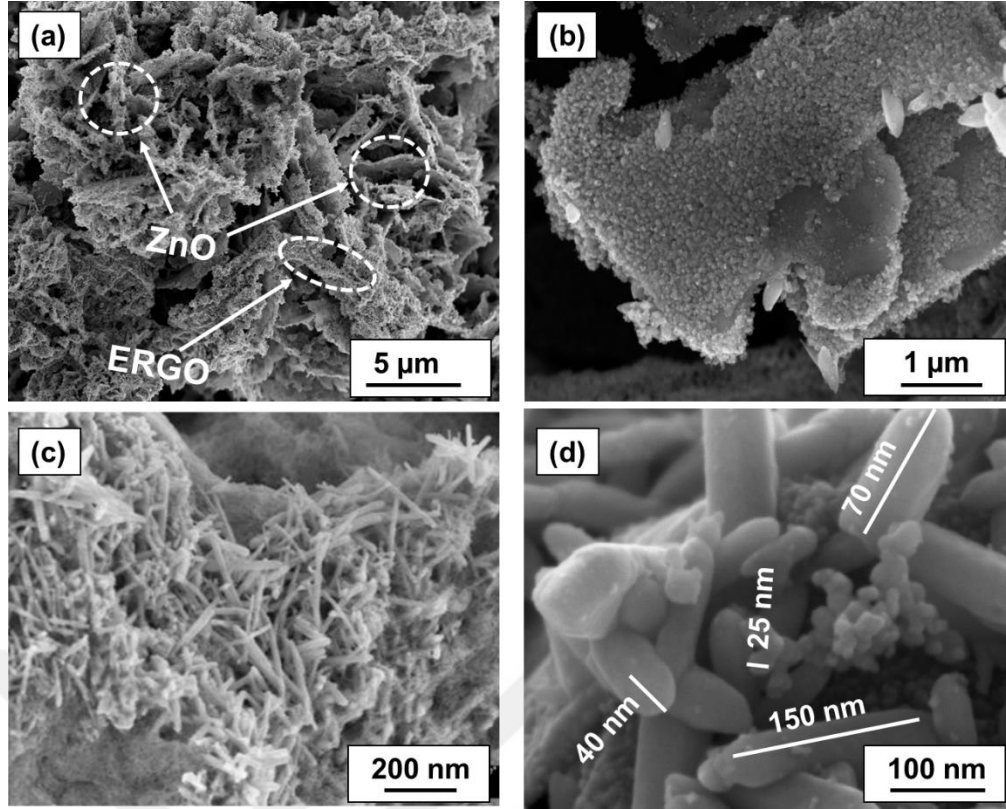
Şekil 104’de SILAR yöntemi ile optimum şartlarda sentezlenen ERGO/ZnO/CdTe fotoanodunun elementel açıdan değerlendirmek içinde EDS tekniği kullanılmıştır. ERGO/ZnO/CdTe filmine ait EDS spektrumu incelendiğinde ERGO/ZnO ve susbtrat olarak kullanılan elementlerin (Zn, O, C, In ve Sn) haricinde nanoparçacık olarak büyütülen bileşiğin (Cd ve Te) ait pikler de gözlenmektedir. ITO-ERGO/ZnO yapısı için alınan EDS spektrumunda bu elementlere ait piklerin gözlenmesi filmin CdTe QD’larla modifiye edilebildiğini açık bir şekilde ifade ederek XRD ve XPS sonuçlarını da desteklemektedir.



Şekil 104. ERGO/ZnO/CdTe nanokompoziti için elde edilen EDS spektrumu

ITO-ERGO/ZnO/CdTe Fotoanot Elektrotların Morfolojik Karakterizasyonu

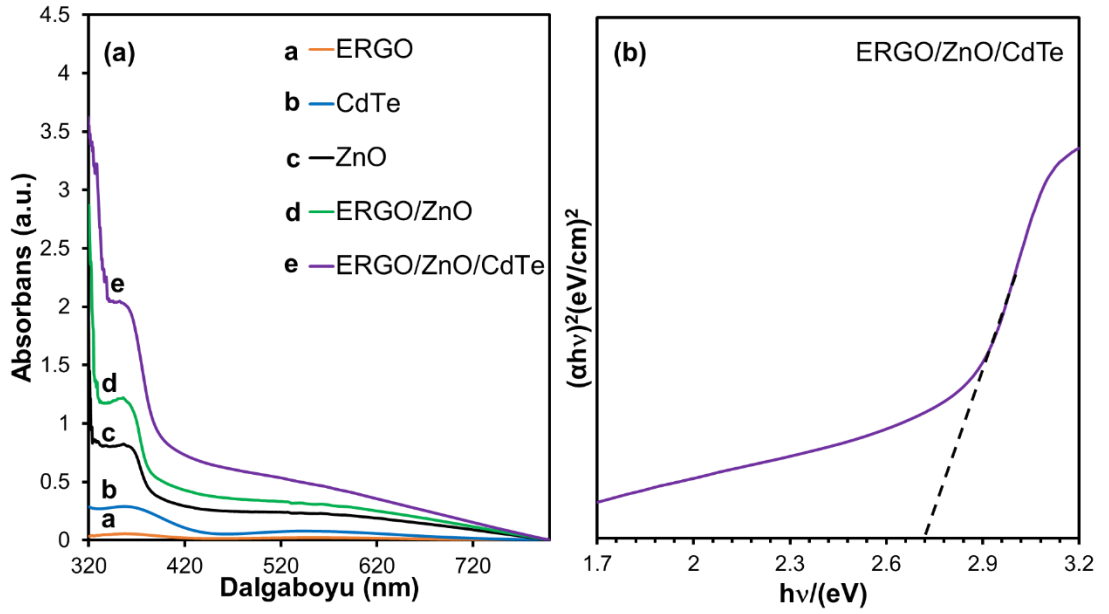
Şekil 105’de SILAR yöntemi ile CdTe dekorasyonu ile hazırlanan ERGO/ZnO fotoanoduna ait FESEM görüntüleri verilmektedir. Farklı büyütme oranlarında alınan FESEM görüntülerinde ZnO ve ERGO yapılarının yüzeyini homojen bir şekilde kaplayan 3 boyutlu nanoçubuk ve nanoparçacık CdTe QD’lerin oluştuğunu göstermektedir. CdTe QD’ler ile modifiye edilen ERGO/ZnO nanokompozit filmlerin yüksek büyütme oranlarında (50000x) alınan topografik görüntüleri incelendiğinde ise; CdTe kuantum parçacıkların ERGO/ZnO kompozit malzemelerin üzerinde ~40 nm’lik en ve 70 nm - 150 nm’lik boya sahip nanoçubuklar ve ~25 nm boyutlara sahip nanoparçacıklar ile homojen bir şekilde modifiye edildiği gözlemlendi (Şekil 105d). FESEM görüntülerinden elde edilen CdTe nanoparçacıkların boyutlarının, XRD hesaplanandan çok daha farklı olduğu görülmektedir. Yani, XRD’den elde edilen kristal boyutu FE-SEM görüntüsü ile tespit edilenden daha küçüktür. Bu durum, daha küçük boyutlu kristallerin birleşerek daha büyük boyutlara sahip CdTe parçacıklarını oluşturmasıyla açıklanabilir.



Şekil 105. ERGO/ZnO/CdTe fotoanoduna ait farklı büyütmelerdeki FESEM görüntüleri

ERGO/ZnO/CdTe Fotoanotların Optiksel ve Fotoelektrokimyasal Karakterizasyonu

Hazırlanan ERGO/ZnO/CdTe-(e) fotoanotların görünür bölge aktivitesini ve optiksel bant aralığı karakterizasyonu için UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak incelendi (Şekil 106). Şekil 106a’da 320 nm ile 800 nm arasında alınan UV spektrumu incelendiğinde, yaklaşık 410 nm’de sadece ERGO/ZnO-(c) filmine ait bir absorpsiyon kenarı içermesine rağmen ERGO/ZnO/CdTe-(e) elektrotu için hem daha şiddetli ve hemde daha büyük dalga boyuna kayan bir absorpsiyon bandı göstermektedir. Yani ERGO/ZnO filmi CdTe QD’lerle dekore edildikten sonra nanokompozit filmine kıyasla absorpsiyon şiddeti artmasının yanı sıra görünür bölgedeki ışınları daha fazla hasat etme olanağı sağlayacak şekilde kırmızı bölgeye doğru kayma göstermektedir. Şekil 106b’de ITO üzerinde büyütülen elektrotların Tauc eşitliği kullanılarak hesaplanan optiksel yasak enerji aralıkları göstermektedir. ERGO/ZnO/CdTe-(e) fotoanotların UV görünür absorpsiyonlarından yararlanılarak hesaplanan optiksel yasak enerji aralığı yaklaşık olarak 2,75 eV’da olduğu tespit edildi. Yasak enerji aralığındaki bu azalma nanokompozit yapısına CdTe modifiye edildikten sonra görünür bölgedeki ışıkların absorpsiyon özelliğinin artışının bir göstergesidir. Tablo 8’de ERGO/ZnO/CdTe fotoanodun yasak enerji aralıkları ZnO ve ERGO/ZnO elektrotları ile karşılaştırılması gösterilmiştir.

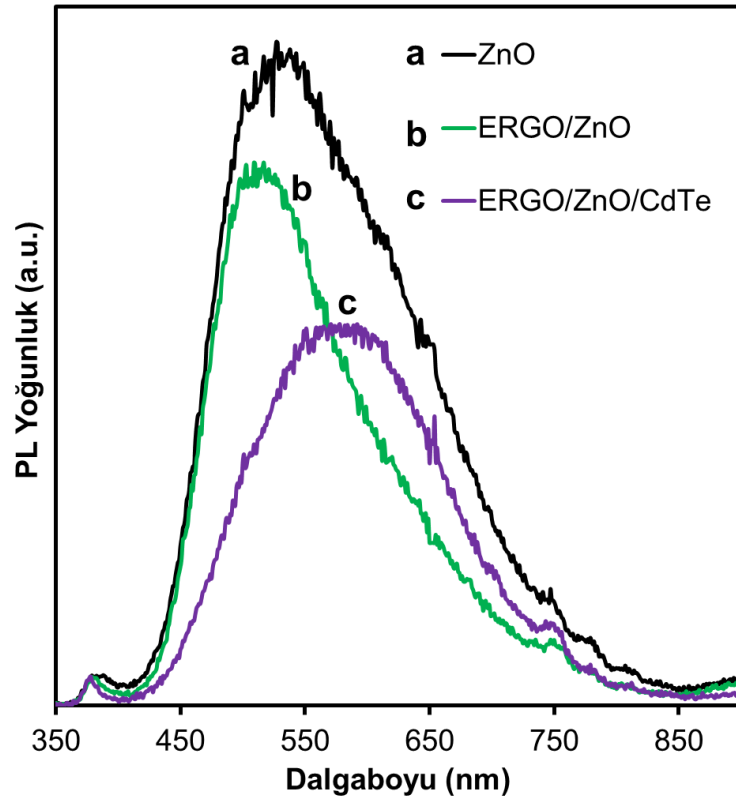


Şekil 106. ERGO-(a), CdTe-(b), ZnO-(c), ERGO/ZnO-(d) ve ERGO/ZnO/CdTe-(e) nanokompozitlerine ait (a) UVgörünür bölge spektrumları ve (b) ERGO/ZnO/CdTe fotoanotuna ait optiksel yasak enerji aralığının hesaplanmasını gösteren Tauc grafiği.

Tablo 8. ZnO, ERGO/ZnO ve ERGO/ZnO/CdTe Elektrotlarının Yasak Enerji Aralıklar

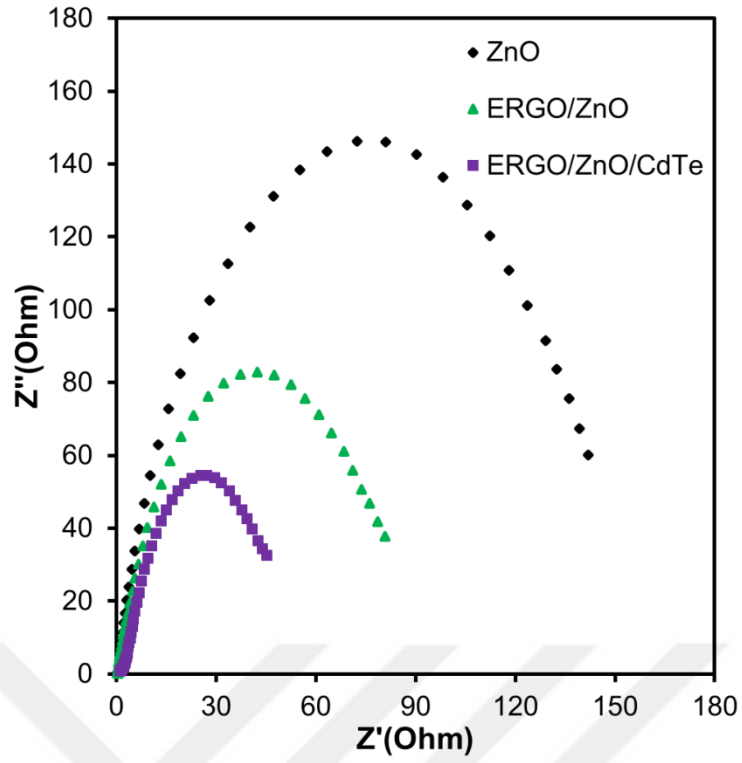
Elektrotlar	Yasak enerji aralığı (eV)
ZnO	3,23
ERGO/ZnO	3,17
ERGO/ZnO/CdTe	2,75

Şekil 107, 325 nm uyarma dalga boyu ile oda sıcaklığında kaydedilen ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b) ve ERGO/ZnO/CdTe-(c) elektrotlarının PL spektrumlarını göstermektedir. CdTe QD modifiye edilmiş ERGO/ZnO fotoanot elektrotunun PL spektrumu, 565 nm merkezli kırmızı kayma ile birlikte daha düşük emisyon şiddeti göstermiştir. Emisyonun görünür bölgeye kayması, yasak enerji aralığı görünür bölgenin sınırları içerisinde yeralan CdTe QD'ların kompozit içerisindeki varlığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca ERGO/ZnO/CdTe fotoanoduna ait PL yoğunluğundaki bu azalma; ERGO/ZnO nanokompozit üzerine CdTe QD dekorasyonu ile foto-uyarılmış elektron hol çiftlerinin etkili bir şekilde ayrılarak yük taşıyıcıların ömrünü uzatması ve böylece rekombinasyon hızının düşmesi ile açıklanabilir (Liu *et al.* 2013).



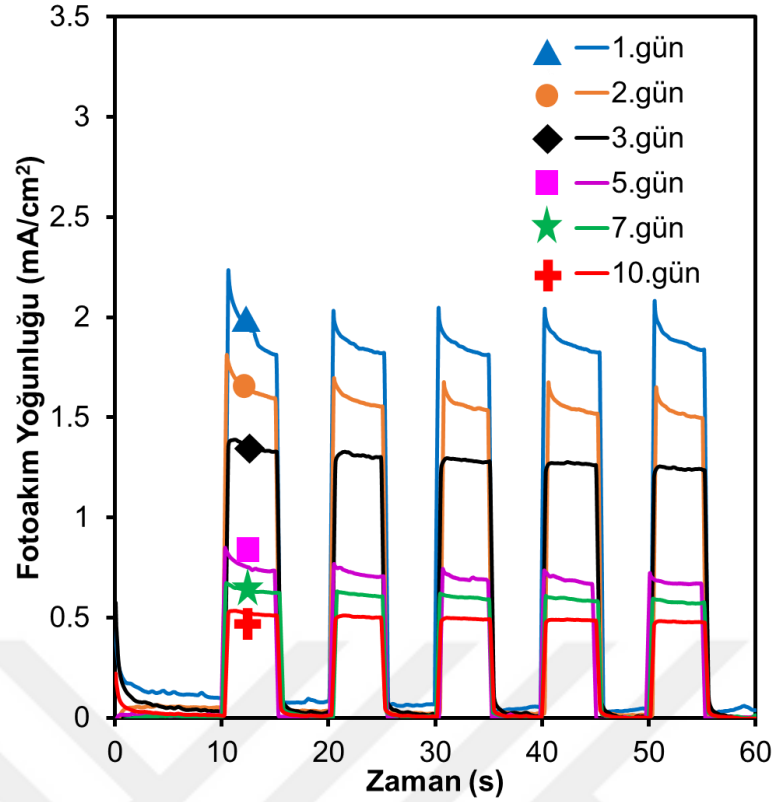
Şekil 107. 325 nm uyarma dalgaboyuna sahip oda sıcaklığında kaydedilen ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b) ve ERGO/ZnO/CdTe-(c) modifiye FTO elektrotlarının fotolüminesans spektrumları.

Şekil 108, ZnO, ERGO/ZnO ve ERGO/ZnO/CdTe elektrotların 0,1-10 kHz frekans aralığında, polisüfit elektroliti içerisinde yapay güneş ışığı altında kaydedilen Nyquist grafiklerini göstermektedir. ERGO/ZnO/CdTe üçlü kompozitlerinin, ZnO ve ERGO/ZnO elektrotlarına göre daha küçük ark yarıçapına (R_{ct} : $\sim 63,5 \Omega$) sahip olduğu tespit edilmiştir. Fotoanot yapısında bulunan ZnO, ERGO ve CdTe bileşenlerinin arasındaki güçlü sinerjik etkinin yanı sıra yapıda bulunan ERGO sayesinde malzeme/elektrolit arayüzünde daha hızlı yük transferi ve daha düşük iç dirence sahip olmasıyla açıklanabilir (Liu *et al.* 2013).



Şekil 108. ZnO, ERGO/ZnO ve ERGO/ZnO/CdTe elektrotların yapay güneş ışığı altında alınan Nyquist diyagramları

ERGO/ZnO/CdTe fotoanot elektrodunun kararlılığını incelemek için farklı günlerde yapay güneş ışığı altında fotoakım yoğunlukları ölçülmüştür. CdTe nanoparçacıklarıyla modifiye bu kompozit elektrot için fotoakım yoğunluk değerinin zamanla fotokorozyona uğrayarak akımın düştüğü ancak 5. günden sonra 10. güne kadar düşüşün azaldığı açıkça görülmektedir (Şekil 109). Bu durumun nedeni olarak, CdS modifiye fotoanot elektrotlar içinde gözlemlendiği gibi fotoanot-elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar sonucu SO_3^{2-} ve S^{2-} iyonlarının zamanla azalması ileri sürülebilir (Han *et al.* 2014).

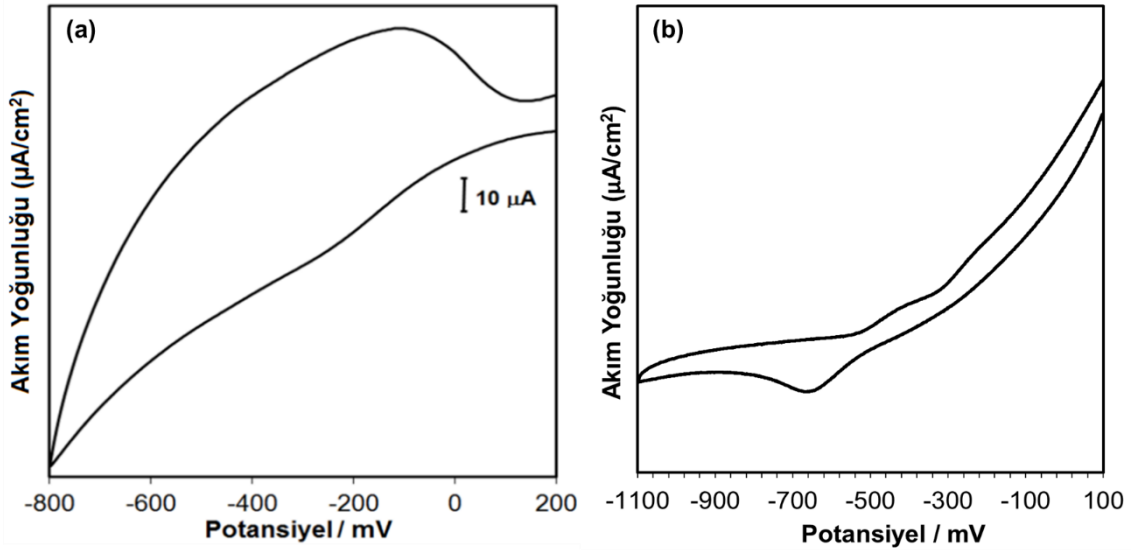


Şekil 109. Optimum şartlarda hazırlanan ERGO/ZnO/CdTe fotoanodu için 0,24 M Na₂S + 0,35 M Na₂SO₃ elektroliti içerisinde farklı günlerde kaydedilen fotoakım yoğunlukları.

ERGO/ZnO Nanokompozitlerinin Bi₂S₃ QD'leri İle Dekorasyonu

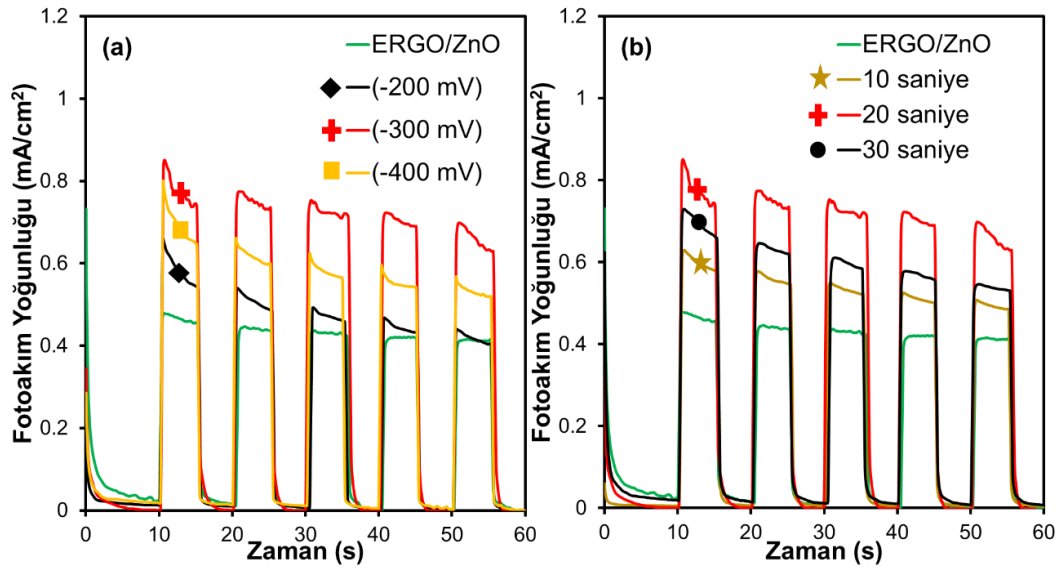
ERGO/ZnO Nanokompozitlerinin Elektrokimyasal Ko-depozisyon Yöntemi Kullanılarak Bi₂S₃ QD'ler ile Dekorasyonu

Bi₂S₃ QD'ların elektrokimyasal ko-depozisyonunda optimum depozisyon şartları belirlenmesi için her bir element için en uygun konsantrasyon ve pH'daki çözeltilerde voltamogramlar alındı (Şekil 110). Şekil 110a'da, 0,01 M Bi(NO₃)₃ ve 0,15 M EDTA içeren çözeltide (pH:6,5), çalışma elektrotunun potansiyeli 200 ile -800 mV arasında alınan voltamogram incelendiğinde, bizmutun depozisyonu ve sıyrılması için yaklaşık -300 ve -100 mV'larda pik maksimumlarına sahip bir voltamogram elde edilmektedir. Şekil 110b'deki 0,05 M S²⁻ iyonlarını içeren EDTA'lı çözelti içerisinde alınan voltamogram şekil 110b'deki CdS QD'ların elektrokimyasal ko-depozisyonu için elde edilen sülfüre ait voltamogramların dikkate alınarak incelenmiştir. S²⁻ iyonlarının -200 ile -400 mV arasında yükseltgenbildiği alınan voltamogramda açıkça görülmektedir.



Şekil 110. ERGO/ZnO elektrodunun (a) 0,01 M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ve 0,15 M EDTA (b) 0,05 M Na_2S ve 0,15 M EDTA içeren çözeltilerde 100 mV/s tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramları.

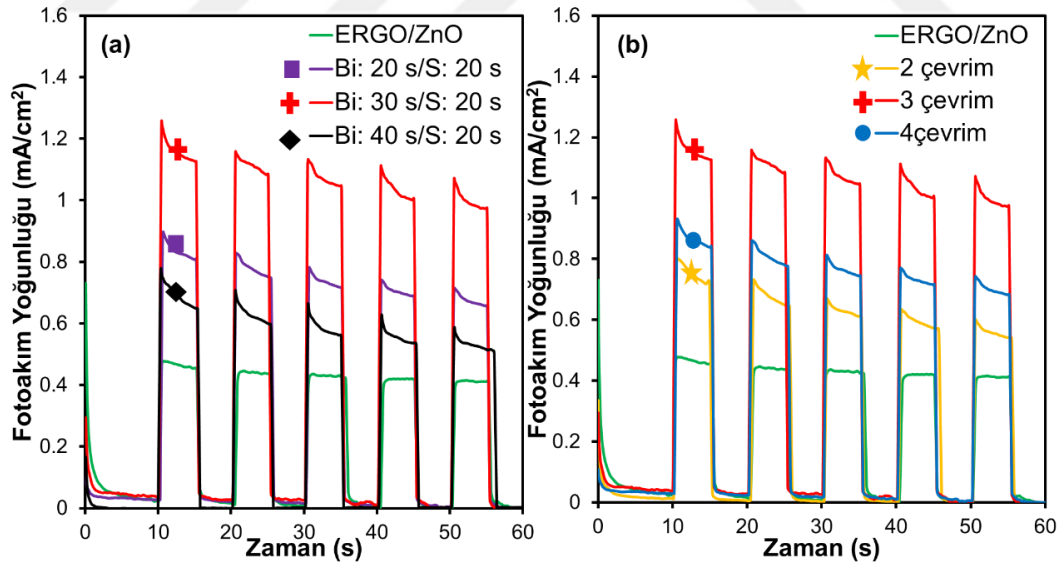
Bu voltamogramlar temel alınarak, ERGO/ZnO üzerine Bi^{3+} ve S^{2-} iyonlarının depozit edilebileceği farklı potansiyellerde (-200, -300 ve -400 mV) ve farklı depozisyon sürelerinde (10, 20 ve 30 saniye) Bi_2S_3 QD'lerle dekore ederek fotoakım yoğunlukları karşılaştırıldı (Şekil 111). Farklı potansiyellerde modifiye edilen Bi_2S_3 temelli fotoanotlar arasında en yüksek fotoakım cevabının -300 mV'ta hazırlanan fotoelektroda ($0,82 \text{ mA/cm}^2$) ait olduğu tespit edildi (Şekil 111a). ERGO/ZnO nanokompozit üzerine Bi_2S_3 QD'ların -300 mV'da gerçekleştirilen dekorasyonu üzerine süre etkisi incelendiğinde, en iyi fotoakım cevabının 20 saniyelik depozisyona sahip ERGO/ZnO/ Bi_2S_3 fotoanot elektroda ait olduğu belirlendi (Şekil 111b).



Şekil 111. Elektrokimyasal ko-depozisyon yöntemiyle farklı (a) potansiyellerde ve (b) depoizisyon sürelerinde Bi_2S_3 QD'lar ile modifiye edilen ITO-ERGO/ZnO elektrotlar için kaydedilen fotoakım yoğunlukları

ERGO/ZnO Nanokompozitlerinin ALD-ILAR Yöntemi Kullanılarak Bi₂S₃ QD'ler ile Dekorasyonu

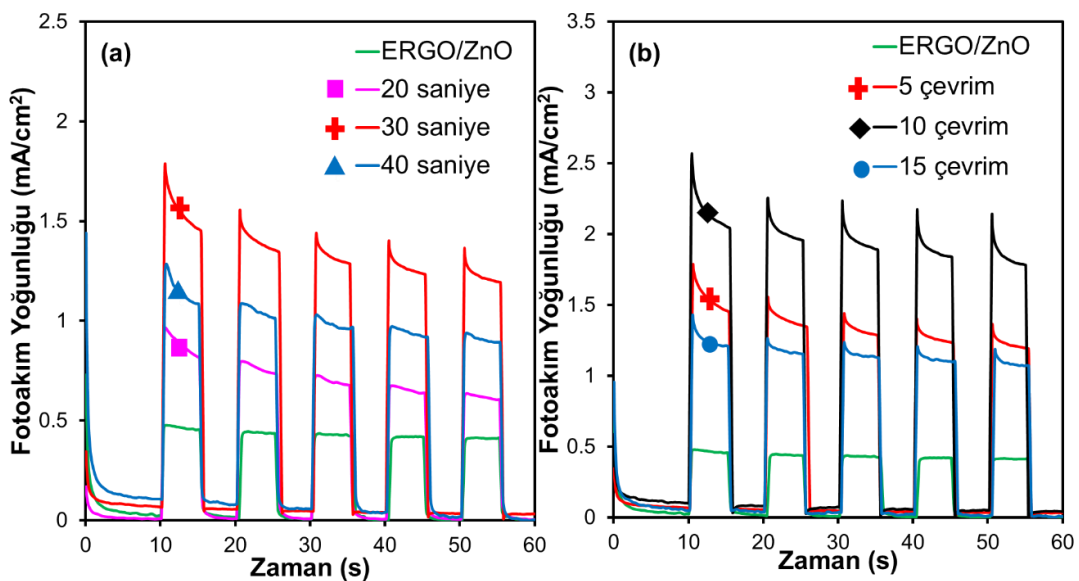
ALD-ILAR yöntemi ile Bi₂S₃ QD'lerin modifikasyonu için 0,02 M Bi(NO₃)₃ ve 0,15 M EDTA tuzlarını ihtiva eden çözeltide (pH:6,5) depozisyon süresi ve çevrim sayısı gibi faktörlerin etkisi incelendi (Şekil 112). Bi³⁺ iyonlarının depozisyon potansiyeli için yukarıda verilen Şekil 112a'daki voltamogramdan faydalandı. Bu doğrultuda ayrı ayrı kaplarda 0,02 M Bi³⁺ ve 0,15 M EDTA ve 0,1 M Na₂S bileşenlerini içeren sulu çözeltiler ayrı ayrı kaplarda hazırlandı. Öncelikle, Bi³⁺ iyonlarının optimum depozisyon süresinin belirlenebilmesi için Bi³⁺ iyonlarının depozisyon potansiyeli (-300 mV) ve S²⁻ iyonlarının ihtiva ettiği çözelti içerisinde elektrodun daldırma süresi (20 saniye) sabit tutularak 20, 30 ve 40 saniye sürelerinde hazırlanan ERGO/ZnO/Bi₂S₃ elektrotların fotoakım yoğunlukları karşılaştırıldı (Şekil 112a). Bi³⁺ iyonlarını içeren çözeltiden farklı depozisyon sürelerinde hazırlanan elektrotlar için alınan fotoakım yoğunlukları incelendiğinde en yüksek akım cevabı olan 1,23 mA/cm² değerinin 30 saniyelik bir süre ile modifiye edilen fotoanot elektrota ait olduğu gözlemlendi. Şekil 112b'de ERGO/ZnO nanokompozit elektrotlar üzerinde Bi₂S₃ QD'lerin 2, 3 ve 4 çevrim sayılarındaki modifikasyonu sonucunda elde edilen fotoakım yoğunluklarını göstermektedir. Farklı çevrim ile fotoanot elektrotların fotoakım performansları incelendiğinde en yüksek cevap (1,23 mA/cm²) değeri 3 çevrimde hazırlanan elektrotta görülmüştür.



Şekil 112. Bi₂S₃ QD'lerin farklı (a) sürelerde ve (b) çevrimlerde ALD-ILAR yöntemi ile depozisyonu sonucu sentezlenen ITO-ERGO/ZnO/CdTe elektrotlarının yapay güneş ışığı altında kaydedilen fotoakım yoğunlukları

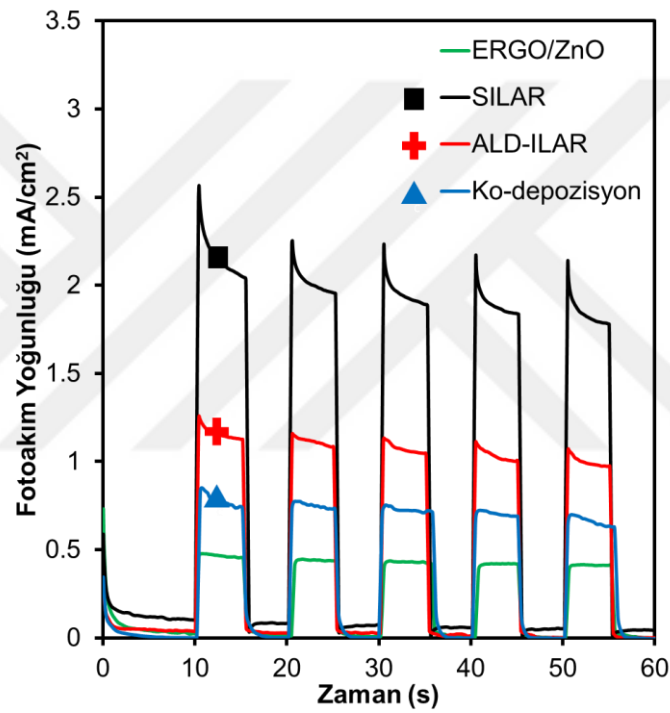
ERGO/ZnO Nanokompozitlerinin SILAR Yöntemi Kullanılarak Bi₂S₃ QD'ler ile Dekorasyonu

ERGO/ZnO/Bi₂S₃ fotoanodun fotoakım yoğunluğunun daha fazla artırılabilmesi amacı ile Bi₂S₃ kuantum parçacıklarının SILAR yöntemi ile depozisyonunda Bi³⁺ adsorpsiyonu için saf suda çözünmüş 0,005 M Bi(NO₃)₃ tuzu ve S²⁻ kaynağı olarak yine saf suda çözünmüş 0,05 M Na₂S tuzu kullanıldı. ITO-ERGO/ZnO elektrodu sırası ile 0,005 M Bi(NO₃)₃ ve 0,05 M Na₂S çözeltileri içerisine daldırılarak belli bir süre bekletildi. Ara basamaklarda ise yüzeye tutunamayan safsızlıkları gidermek için saf suda ile yıkandı. ERGO/ZnO elektrodunun ayrı ayrı kaplarda hazırlanan Bi³⁺ ve S²⁻ iyonlarının ihtiva ettiği çözeltilerde 20, 30, ve 40 saniye sürelerde bekletilerek 5 çevrimlik depozisyon sonucu Bi₂S₃ QD'lerle modifiye edilmesiyle hazırlanan fotoanot elektrotların fotoakım yoğunluklarının karşılaştırması Şekil 113a'da gösterilmektedir. Farklı sürelerde modifiye edilen Bi₂S₃ temelli fotoanotların bu fotoakım yoğunlukları incelendiğinde en yüksek fotoakım cevabı olan ~1,78 mA/cm²'lik değer 30 saniyelik depozisyon sonucunda elde edilmiştir. Daha sonra daldırma süresi 30 saniyede sabit tutularak ile 5, 10 ve 15 çevrim sayılarında SILAR yöntemi ile Bi₂S₃ nanoparçacıklarının ERGO/ZnO nanokompozit elektrotlar üzerine modifiye edilmesi sağlandı. Farklı çevrimlerde modifiye edilen fotoanot elektrotlar için alınan fotoakım yoğunlukları için Şekil 113b'de verilen karşılaştırılma grafiği incelendiğinde en yüksek fotoakım cevabının (~2.42 mA/cm²) 10 çevrimlik SILAR depozisyonu ile hazırlanan elektrota ait olduğu görülmektedir. Çevrim sayısı arttıkça fotoakım değerinin doğrusal bir şekilde artmasına rağmen 15 çevrimden sonra fotoakım değerinde bir düşüşün gözlenmesi, CdS ve CdTe QD'lerle modifikasyondaki gibi film kalınlığı arttıkça elektron ve hollerin elektrolite veya alttaki iletken substrata ulaşmak için alacağı mesafenin artmasıyla açıklanabilir.



Şekil 113. Bi₂S₃ nanoparçacıklarının farklı (a) sürelerde ve (b) çevrimlerde SILAR yöntemi ile depozisyonu sonucu sentezlenen ITO-ERGO/ZnO/Bi₂S₃ elektrotlarının yapay güneş ışığı altında kaydedilen fotoakım yoğunlukları

ERGO/ZnO nanokompozit üzerine Bi_2S_3 modifikasyonu için kullanılan üç farklı yöntemle hazırlanmış fotoanotlara ait 0,24 M Na_2S ve 0,35 M Na_2SO_3 elektroliti içerisinde alınan en yüksek fotoakım yoğunluklarının karşılaştırılması Şekil 114’de gösterilmektedir. ERGO/ZnO kompozitine ait fotoakım cevabının, bu üç depozisyon yöntemi kullanılarak Bi_2S_3 QD’ları ile modifikasyonundan sonra sırasıyla yaklaşık 2, 3,1 ve 4,8 kat arttığı Tablo 8’de görülmektedir. Bu yöntemlerle hazırlanan ITO-ERGO/ZnO/ Bi_2S_3 elektrotlarının fotoakım cevapları kıyaslandığında en iyi modifikasyon yönteminin ERGO/ZnO kompozitine göre yaklaşık olarak 4,8 katlık bir yükselme sağlayan SILAR yöntemi olduğu belirlenmiştir. Bundan dolayı, sunulan tez kapsamında güneş pili uygulamalarında fotoanot elektrodu SILAR yöntemi ile hazırlanarak karakterize edildi.



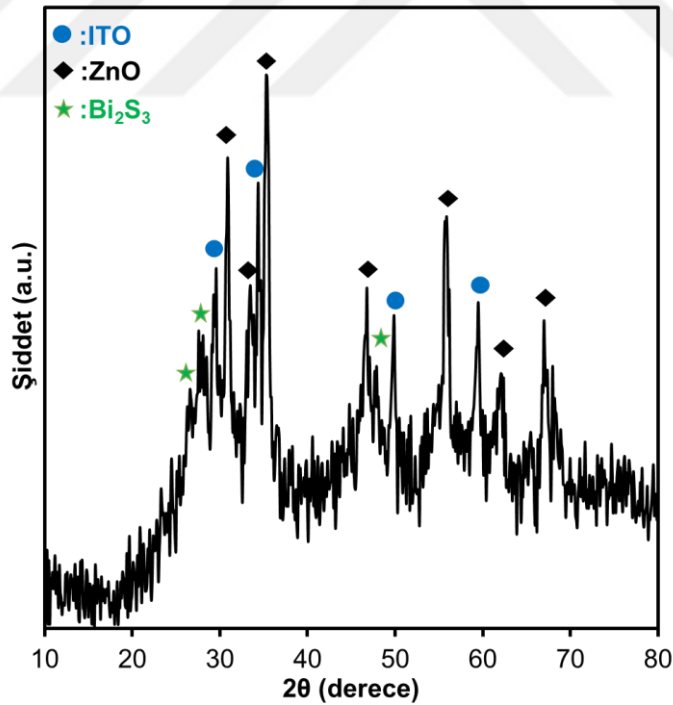
Şekil 114. Üç farklı yöntem ile Bi_2S_3 QD’ları modifiye edilen ITO-ERGO/ZnO ve sadece ERGO/ZnO elektrotları için kaydedilen fotoakım yoğunlukları.

Tablo 8. Üç Farklı Yöntem İle Hazırlanan ERGO/ZnO/ Bi_2S_3 Fotoanot Elektrotların Fotoakım Yoğunluklarının Karşılaştırılması

Yöntem	Fotoakım Yoğunluğu (mA/cm^2)
SILAR	2,42
ALD-ILAR	1,23
Ko-depozisyon	0,82

ERGO/ZnO/Bi₂S₃ Fotoanotların Yapısal Analizi

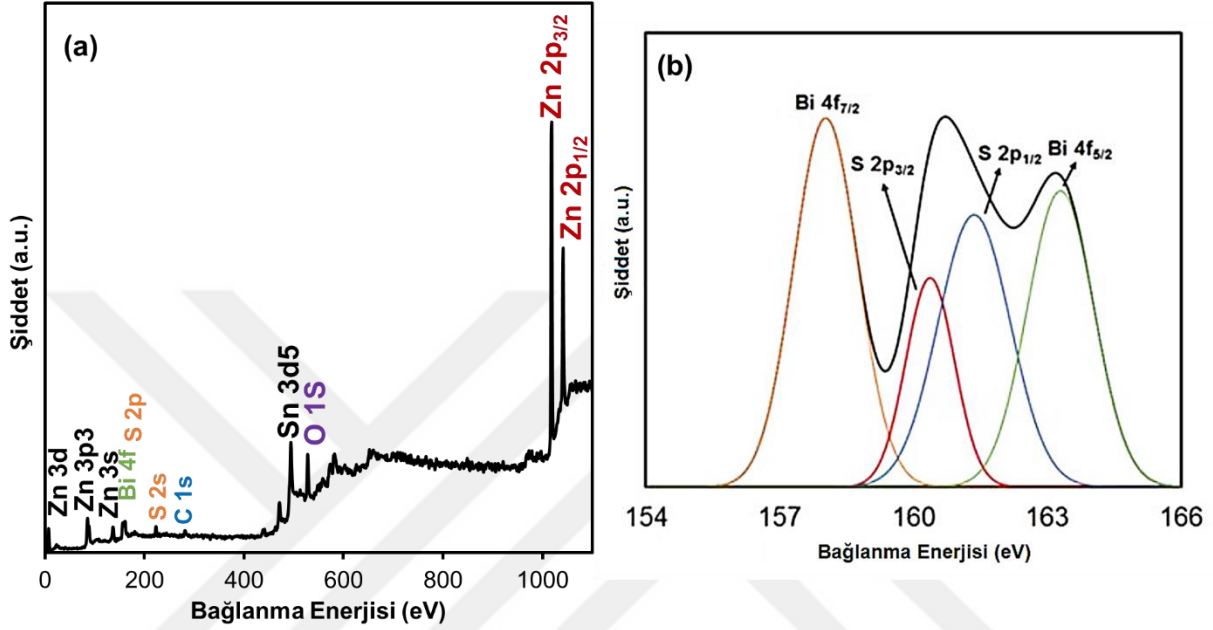
ITO-ERGO/ZnO filminin Bi₂S₃ kuantum nanoparçacıkları ile dekorasyonu öncesinde ve sonrasındaki XRD spektrumlarının karşılaştırılması şekil 115’de verilmiştir. ITO-ERGO/ZnO/Bi₂S₃ kompozit fotoanot elektrodunun yapısında bulunan ortorombik Bi₂S₃ için sırasıyla (021), (230) ve (160) düzlemlerinden kaynaklanan yaklaşık $2\theta=27,3^\circ$, $28,4^\circ$ ve $47,2^\circ$ ’de yayvan düşük şiddetli kırınım pikleri elde edilmiştir (JCPDS card no. 65-3884) (Bera, Ghosh & Basu, 2018). Bi₂S₃ QD’larına ait kırınım piklerinden yaklaşık olarak 0,83 radyanlık bir FWHM’e sahip (021) düzlemindeki en şiddetli pik dikkate alınarak kristal boyutu hesaplandığında filmin ortalama 9,8 nm’lik partiküllerle modifiye edildiği tespit edilmiştir. Aynı zamanda, SILAR yöntemi ile boyutları oldukça küçük Bi₂S₃ QD’larla dekorasyonu sonucunda elde edilen spektrumun hem Bi₂S₃’e ait pikleri ve hemde yine hekzagonal ZnO yapısına ait şiddetli kırınım piklerini içermesi, kompozit elektrotun modifikasyondan sonra da güneş enerjisinden daha çok yararlanmayı sağlayan sıra düzenli ve geniş kristal yapısının değişmediğinin de çok açık bir göstergesidir (Bera, Ghosh & Basu, 2018).



Şekil 115. ITO-ERGO/ZnO/Bi₂S₃ fotoelektrotlarına ait XRD spektrumları.

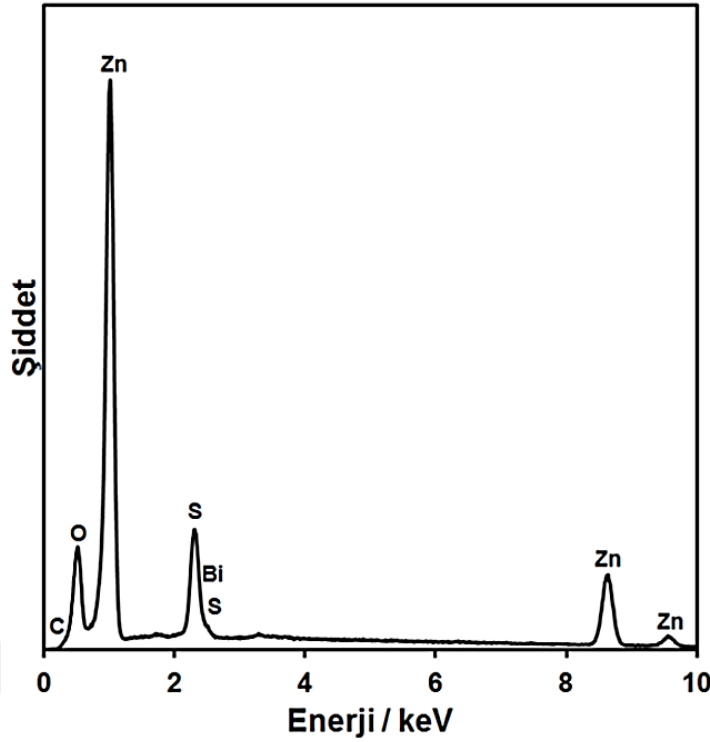
Bi₂S₃ QD’larla modifiye ERGO/ZnO kompozit filmine ait bizmut ve sülfür elementlerinin XPS spektrumlarındaki bağlanma enerjileri incelenmiş ve kuantum parçacık yapısındaki Bi ve S bölgelerine ait genel ve kısmi XPS spektrumları Şekil 116’da verilmiştir. Bu spektrumda Bi ve S’e ait bağlanma enerjisi 160-168 eV aralığında üst üste çakıştığı için

ilgili bölge Origin 8 grafik programı kullanılarak Gaussian fit yardımı ile bileşenlerine ayrılarak karakterize edilmiştir. Şekil 116'da verilen Bi elementinin 4f enerji bölgesine ait spektrumda Bi 4f_{5/2} (164,1 eV) ve Bi 4f_{7/2} (157,8 eV) bağlanma enerjilerine karşı gelen iki pik sırasıyla Bi₂S₃ bileşiğine atfedilirken, aynı spektrumda gösterilen S 2p çekirdek seviyeleri de Bi₂S₃ oluşumunu desteklemektedir. Bi₂S₃ nanoparçacıkların XPS spektrumu literatür ile uyumlu olup XRD sonuçlarını desteklemektedir (Bera, Ghosh & Basu, 2018).



Şekil 116. ERGO/ZnO/Bi₂S₃ kompozit filminin Bi ve S 2p bölgelerine ait XPS spektrumları

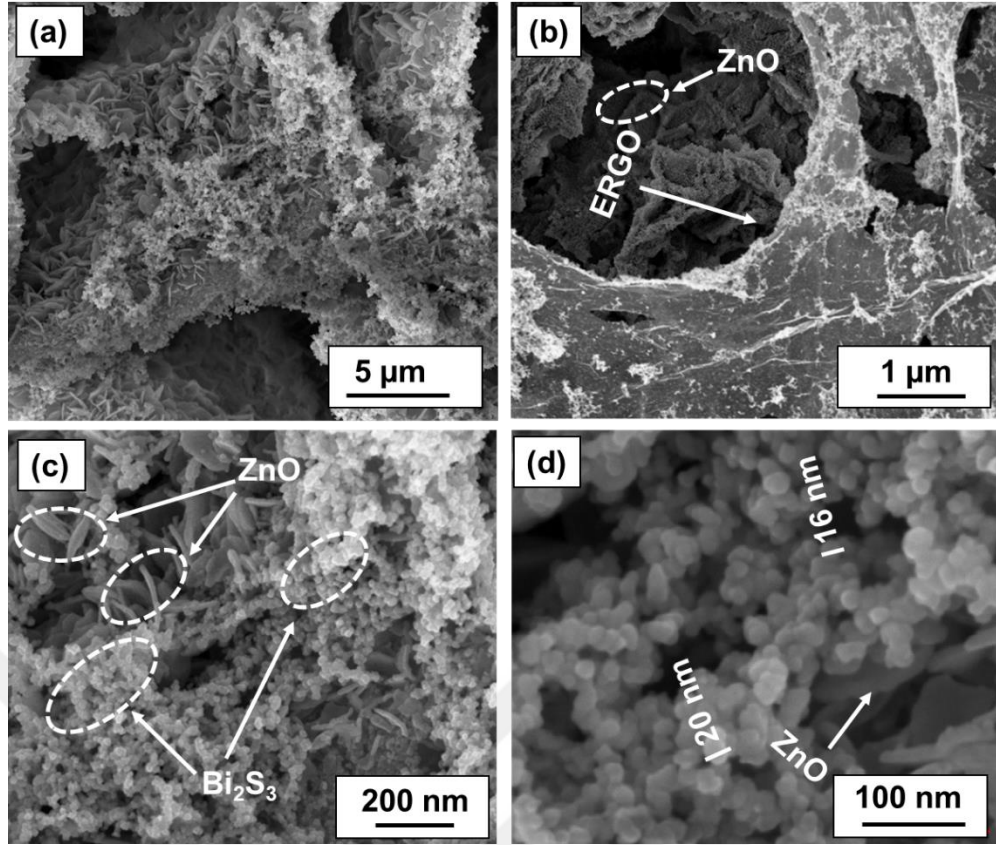
ERGO/ZnO/Bi₂S₃ nanokompozit filminin elementel kompozisyonu hakkında bilgi edinilebilmesi için, XPS'in yanısıra EDS tekniği de kullanılmıştır. Bu kompozitler için alınan EDS spektrumunda C'nın varlığı grafitik bir bileşeni yani ERGO'yu gösterirken en baskın pik XRD spektrumunda da oldukça şiddetli yansımalarla sahip olan ZnO yapısındaki malzemesinde Zn elementi için gözlenmiştir (Şekil 117). Bu durum yüzeydeki Bi₂S₃ QD'lerinin ince bir tabaka şeklinde depozit edildiğinin bir göstergesidir. Alınan EDS spektrumunda Bi, S C, Zn ve O elementlerine ait piklerden başka herhangi bir pik gözlenmemesi hazırlanan fotoanot elektrotların saf yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 117. ERGO/ZnO/Bi₂S₃ nanokompoziti için elde edilen EDS spektrumu

ITO-ERGO/ZnO/Bi₂S₃ Fotoanot Elektrotların Morfolojik Karakterizasyonu

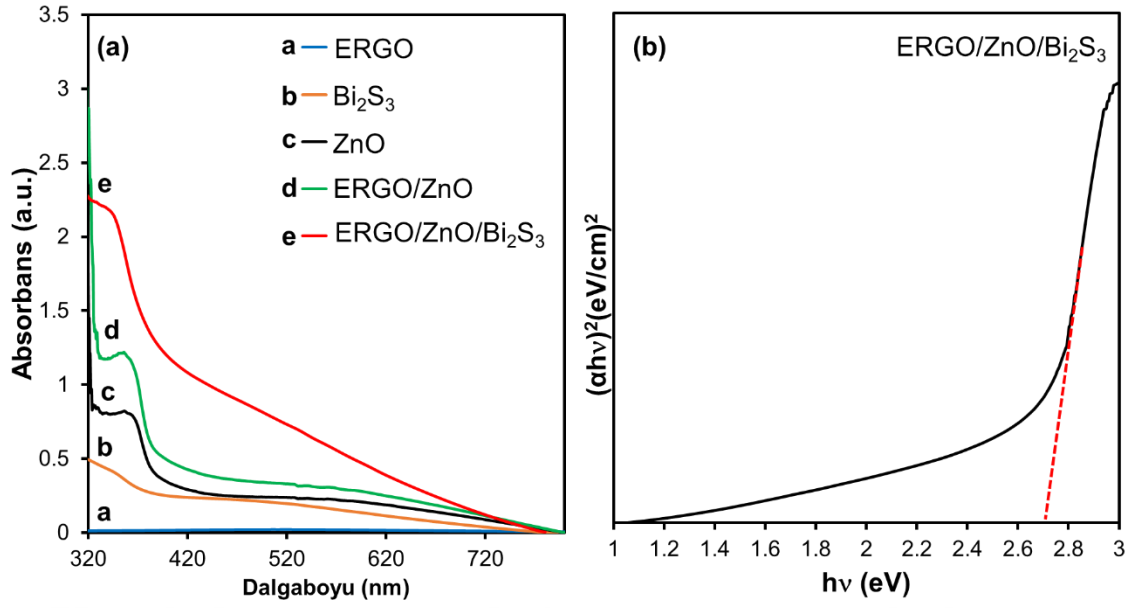
Bi₂S₃ kuantum parçacıkları ile dekore edilen ERGO/ZnO nanokompozit filmleri için alınan FE-SEM görüntülerini göstermektedir (Şekil 118). ZnO'e ait sıra düzenli nanoplakalar ve grafene ait çarşaf şeklindeki kıvrımların korunduğu Bi₂S₃'ün eliptik şeklinde bu kompozit filmler üzerinde depozit olduğu bir morfoloji sunmaktadır. Daha yüksek büyütme oranında alınan görüntülerde ise; optimum şartlarda SILAR tekniği kullanılarak depozit edilen ortalama 16-20 nm'lik parçacık boyutlarına sahip Bi₂S₃ nanoparçacıklarının yüzeyi tamamen kapladığı yine oldukça belirgin bir şekilde görülmektedir. FESEM görüntülerinden elde edilen Bi₂S₃ parçacıklarının boyutlarının, Debye-Scherrer eşitliği ile XRD spektrumlarından yararlanılarak hesaplanan kristal boyutlarından daha büyük olduğu görülmektedir. Böylece, Bi₂S₃ parçacıklarının daha küçük kristallerin birleşiminden oluştuğu sonucu çıkarılabilir. Kimyasal ve yapısal karakterizasyon yöntemleriyle de desteklenen FE-SEM analizleri, elektrokimyasal ko-depozisyon ile tek bir basamakta sentezlediğimiz ERGO/ZnO filminin SILAR yöntemi kullanılarak oldukça dar bir aralıkta değişen boyutlara sahip Bi₂S₃ nanoparçacıkları ile başarılı bir şekilde modifiye edildiğini açık bir şekilde kanıtlamaktadır. Aynı zamanda, bu FESEM görüntüleri ERGO/ZnO kompozitinin, Bi₂S₃ QD'larla modifiye edildikten sonra herhangi bir morfolojik bozumaya uğramadığını göstermektedir.



Şekil 118. ERGO/ZnO/Bi₂S₃ fotoanot elektroduna ait değişik büyütme ölçeklerinde alınan FESEM analizi.

ERGO/ZnO/Bi₂S₃ Fotoanotların Optiksel ve Fotoelektrokimyasal Karakterizasyonu

Elektrokimyasal yöntem ile tek potansiyelde depozisyon edilen ERGO/ZnO nanokompozit elektrot üzerine SILAR yöntemi ile Bi₂S₃ QD'ları ile modifiye edilmiş fotoanodun optik özellikleri UV-Vis spektrumlarından faydalanılarak araştırıldı (Şekil 119). Şekil 119a'da nanokompozit yapısına Bi₂S₃ QD'ı girdikten sonra absorpsiyon şiddetinin arttığı hemde 400-800 nm aralığındaki görünür bölge ışınlarını daha etkin bir şekilde kullanıldığı görülmektedir. Şekil 119b'de gösterildiği gibi, UV-absorpsiyon karakterizasyonundan elde edilen verilerinden faydalanılarak doğrudan geçişli yasak enerji aralığına sahip ERGO/ZnO/Bi₂S₃-(e) fotoanodunun yasak enerji aralığı yaklaşık olarak 2,7 eV olarak hesaplanmıştır. Tablo 9'da ERGO/ZnO/Bi₂S₃-(e) fotoanodun yasak enerji aralıkları ZnO-(c) ve ERGO/ZnO-(d) elektrotları ile karşılaştırılması gösterilmiştir.

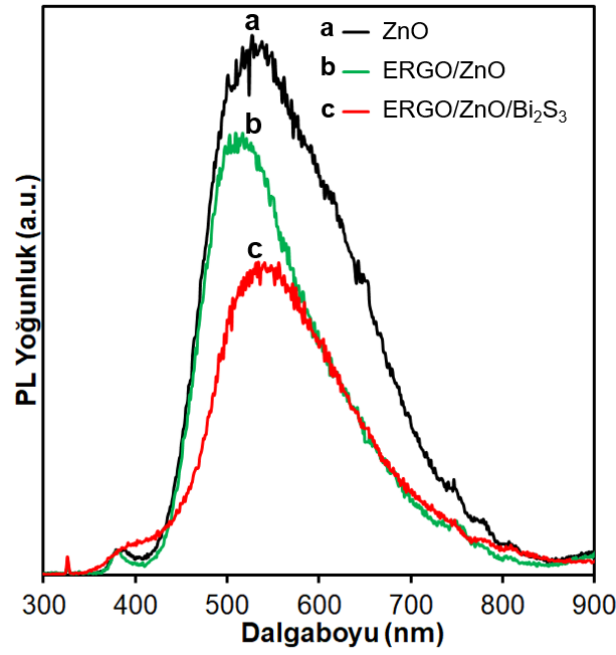


Şekil 119. ITO üzerinde sentezlenen ERGO-(a), Bi_2S_3 -(b), ZnO -(c), ERGO/ ZnO -(d) ve ERGO/ ZnO / Bi_2S_3 -(e) örneklerine ait (a) UV-Vis spektrumları ve (b) ERGO/ ZnO / Bi_2S_3 fotoanot elektroduna ait optiksel yasak enerji aralığının hesaplanmasını gösteren Tauc grafiği.

Tablo 9. ZnO , ERGO/ ZnO ve ERGO/ ZnO / Bi_2S_3 Elektrotlarının Yasak Enerji Aralıkları

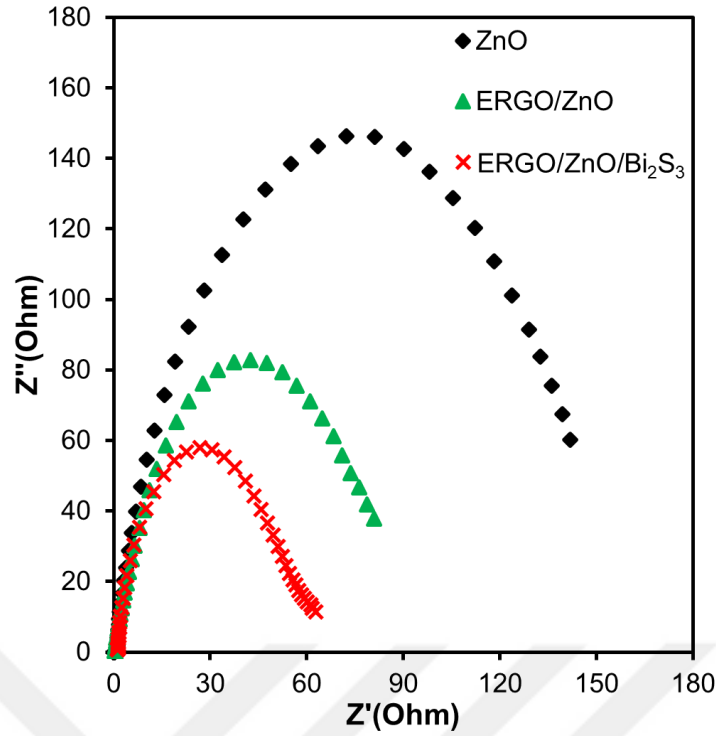
Elektrotlar	Yasak enerji aralığı (eV)
ZnO	3,23
ERGO/ ZnO	3,17
ERGO/ ZnO / Bi_2S_3	2,7

Şekil 120’de ZnO -(a), ERGO/ ZnO -(b) ve ERGO/ ZnO / Bi_2S_3 -(c) elektrotlarına ait 325 nm uyarma dalga boyu ile oda sıcaklığında kaydedilen PL spektrumlarını gösterilmektedir. Fotoanotların tümünün, 450-750 nm aralığında geniş emisyon pikleri oluşturduğu tespit edildi. ERGO/ ZnO / Bi_2S_3 fotoanotunun diğer elektrotlara göre düşük emisyon şiddetine sahip olması kompozitinin foto-oluşturulmuş yük taşıyıcılarını etkili bir şekilde ayırdığının ve aynı zamanda onların rekombinasyon hızının azaldığını göstermektedir (Li *et al.* 2019).



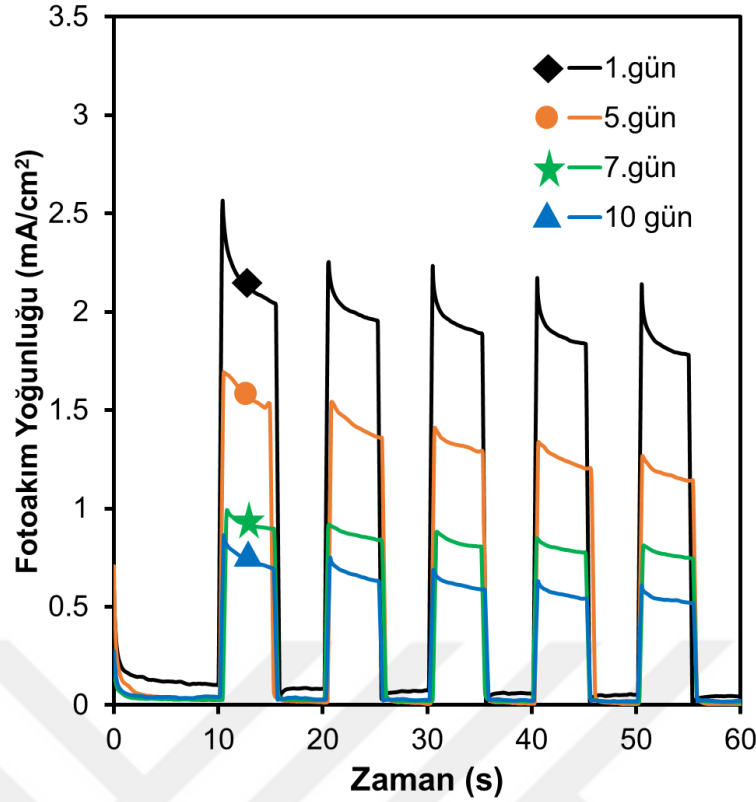
Şekil 120. 325 nm uyarma dalgaboyuna sahip oda sıcaklığında kaydedilen ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b) ve ERGO/ZnO/Bi₂S₃-(c) dekore FTO elektrotlarının fotolüminesans spektrumları

Şekil 121, Elektrokimyasal depozisyon edilen ERGO/ZnO nanokompozit üzerine SILAR metodu ile Bi₂S₃ QD'ları ile modifiye edilen fotoanodun 0,24 M Na₂S ve 0,35 M Na₂SO₃ elektroliti içinde yapay güneş ışığı altında kaydedilen Nyquist grafiklerini göstermektedir. ERGO/ZnO/Bi₂S₃ fotoanot elektrodunun, ERGO/ZnO ve ZnO kompozitine göre daha küçük yarıçapına sahip olması (R_{ct} : 73.1 Ω), sentezlenen fotoanot elektrot ile elektrolit arasındaki yük transfer direncin azaldığını ve hızlı yük transferi sonucu elektron hol çiftlerinin daha iyi ayrımının daha iyi olduğu ile açıklanabilir (Li *et al.* 2019).



Şekil 121. ZnO, ERGO/ZnO ve ERGO/ZnO/Bi₂S₃ örneklerinin simüle güneş ışığı altında kaydedilen Nyquist diyagramları.

Şekil 122’de ERGO/ZnO/Bi₂S₃ fotoanot elektrodun kararlılık çalışmaları için yapay güneş ışığı altında ve 0,24 M Na₂S ve 0,35 M Na₂SO₃ elektroliti içinde farklı günlerde alınan fotoakım yoğunluklarını göstermektedir. Bu çalışmada başlangıç akım yoğunluğunun 10. Gün sonunda ~%35 oranında azaldığı gözlemlendi. Fotoakım yoğunluklarının azalması yüksek konsantrasyonda sülfür ve sülfid içeren elektrolitin ERGO/ZnO/Bi₂S₃ kompoziti için uzun sürelerde fotokorozif etki gösterdiğine işaret eder. Bu durum, diğer kuantum parçacık modifiye edilmiş elektrotlarla benzer olup, çözeltideki sülfür iyonlarının oksidasyon ürünü disülfid iyonları (S₂²⁻) ile çözeltideki SO₃²⁻ iyonlarının reaksiyonu sonucunda tükenerek S₂O₃²⁻ iyonlarına dönüşümleri sebep olarak gösterilebilir (Han *et al.* 2014).



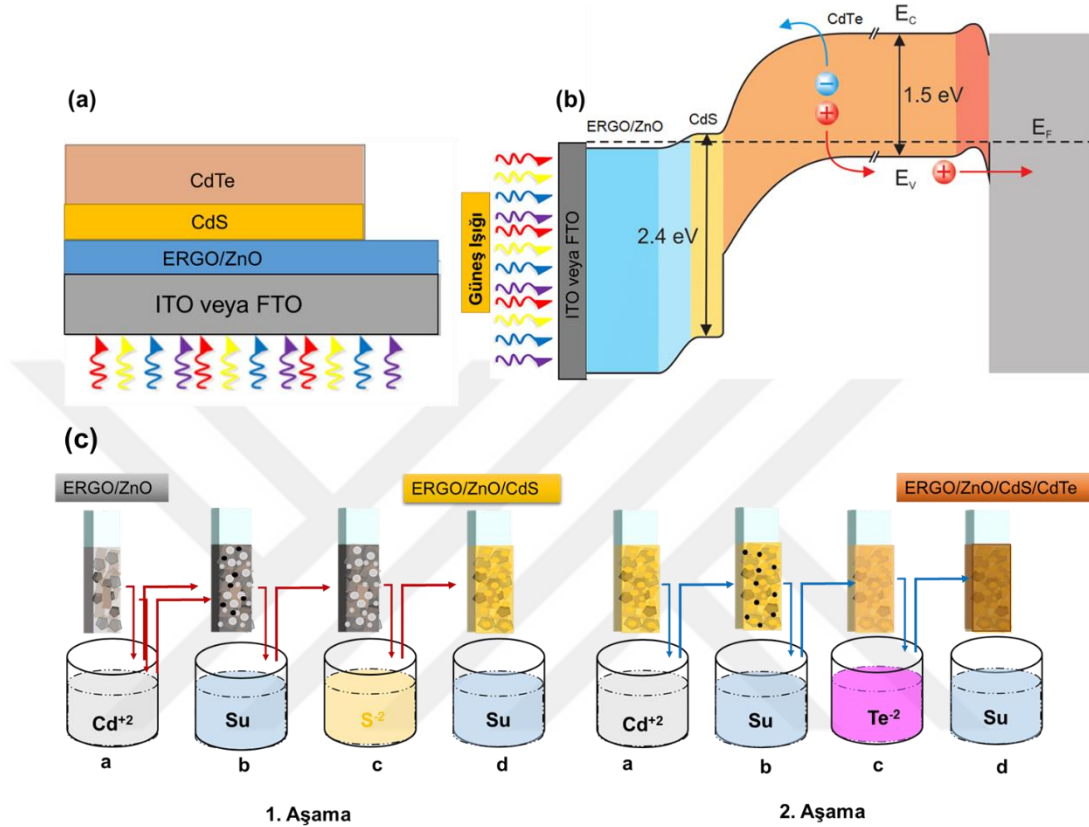
Şekil 122. Optimum şartlarda hazırlanan ERGO/ZnO/Bi₂S₃ elektrotu için 0,24 M Na₂S + 0,35 M Na₂SO₃ elektroliti içerisinde farklı günlerde alınan fotoakım yoğunlukları

ERGO/ZnO Nanokompozitlerinin SILAR Yöntemi Kullanılarak CdS/CdTe İkili QD'ler ile Dekorasyonu

II-VI. grup ailesinden olan CdS ve CdTe bileşik yarıiletken malzemeleri, nanoparçacık temelli QDSSC'ler için çok umut verici kuantum parçacıklar arasında gösterilmektedir. CdS, tüm yarı iletkenler arasında CdTe ile en düşük kafes uyumsuzluğunu sergileyen malzeme olduğu için yüksek kaliteli bir hetero p-n eklemlili güneş pili oluşturmak için genellikle CdTe ile birlikte kullanılır (Liu *et al.* 2018). Bu doğrultuda son yıllarda ZnO veya TiO₂ gibi metal oksitler üzerine CdS ve CdTe kauntum parçacıkları tabakalı (veya sandiviç) halde büyütülerek yüksek dönüşüm verimine sahip güneş pili çalışmaları yapılmıştır (Kartopu *et al.* 2018; Putra *et al.* 2019; Parashar *et al.* 2020). Literatürdeki çalışmaların ışığı altında bu tez kapsamında optimum şartları belirlenmiş tekli CdS ve CdTe nanoparçacıkları SILAR yöntemi ile tabakalı (CdS/CdTe) halde ERGO/ZnO nanokompozitler üzerine modifiye edilerek yüksek dönüşüm verimi gösteren QDSSC'lerin fabrikasyonu amaçlanmıştır.

CdS/CdTe ikili duyarlaştırıcı QD'leri, şekil 123b'de gösterilen kenar band enerji diyagramları dikkate alınarak ERGO/ZnO nanokompozit üzerine sırası ile önce CdS daha sonra CdTe dekore edilerek tabakalı halde iki aşamada büyütüldü. Şekil 123c'deki SILAR yöntemi şematüğünde gösterildiği gibi birinci aşamada elektrokimyasal olarak sentezlenen ERGO/ZnO nanokompozit elektrodu sırası ile Cd²⁺ (0,1 M Cd(CH₃COO)₂) ve S²⁻ (0,1 M Na₂S) iyonlarını

ihativa eden çözeltiler içerisinde optimum sürelerde bekletilerek CdS QD'ları ile modifiye edildi. Daha sonra hazırlanan ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektrodu ikinci aşamada daha önceden optimize edilen sürelerde ilk önce Cd^{2+} (0,1 M $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ve daha sonra Te^{2-} (0,05 M $\text{TeO}_2 + 1 \text{ M NaBH}_4$) iyonlarını içeren çözeltiler içerisine daldırılıp CdTe QD'lar ile modifikasyonu ile ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanot hazırlandı.

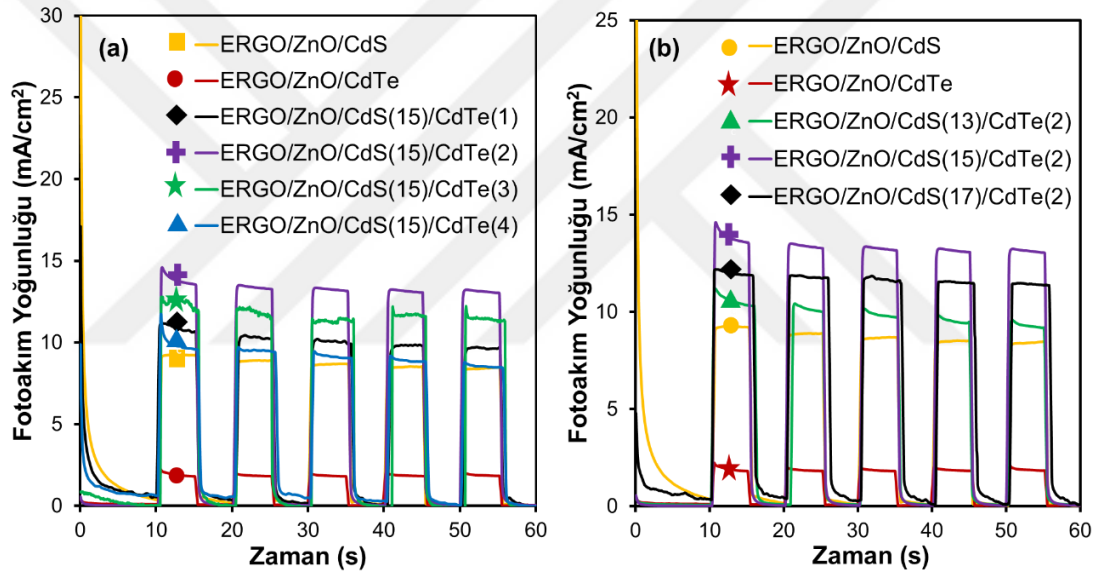


Şekil 123. ERGO/ZnO üzerine CdS/CdTe nanoparçacıkların (a) fabrikasyonun şematik gösterimi (b) enerji bant diyagramı (Ojo ve Dharmadasa 2016) ve (c) kullanılan SILAR yönteminin şematik gösterimi

CdS ve CdTe tekli QD'ların ERGO/ZnO nanokompozit elektrotlar üzerine sentezi için yapılan çalışmalarda film kalınlığının fotoakım performansına olan etkisi incelenmek amacıyla farklı çevrim sayılarında çalışmalar yapılmıştı. Bu amaç doğrultusunda tekli QD'lerin optimum çalışmalarında en yüksek fotoakım değeri sırası ile 15 çevrimde modifiye edilen CdS ($8,78 \text{ mA/cm}^2$) ve 3 çevrimde modifiye edilen CdTe temelli fotoanotlarında elde edildi ($2,23 \text{ mA/cm}^2$). CdS/CdTe ikil QD'lerin ERGO/ZnO nanokompozit elektrotlar üzerine modifiyesinde bu optimum çevrim sayıların altında ve üstünde farklı çevrim sayılarında denemeler yapılarak en yüksek fotoakım yoğunluğu gösteren ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanot elektrodunun sentezlenmesi amaçlandı.

Şekil 124a'da gösterildiği gibi ilk önce CdS QD'ın çevrim sayısı (15 çevrim) sabit tutularak farklı çevrim sayılarında (1, 2, 3 ve 4) CdTe QD'ları ERGO/ZnO/CdS fotoanot

elektrodu üzerine modifiye edildi. Farklı çevrim sayılarında CdTe QD'ı ile modifiye edilen elektrotların yapay güneş ışığı altında ve 0,24 M Na₂S ve 0,35 M Na₂SO₃ elektroliti içerisinde kaydedilen fotoakım yoğunlukları incelendiğinde 14,53 mA/cm²'lik bir değer ile 2 çevrimde hazırlanan ERGO/ZnO/CdS(15)/CdTe(2) fotoanot elektrodu en yüksek fotoakım cevabı göstermiştir. Şekil 124'de ise CdTe QD'nın çevrim sayısı (2 çevrim) sabit tutuldu ve 13, 15 ve 17 çevrim sayılarında CdS nanoparçacıkları ile dekore edilen fotoanot elektrotların fotoakım yoğunluklarının karşılaştırılması gösterilmektedir. Fotoakım performansı üzerinde film kalınlığının etkisini incelemek için yapılan optimum çalışmada en yüksek fotoakım değeri 15 çevrim ile modifiye edilen ERGO/ZnO/CdS(15)/CdTe(2) fotoanotta elektrotta gözlemlendi (14,53 mA/cm²). Tez kapsamında QDSSC uygulamaları için yapılan ölçümlerde ERGO/ZnO nanokompozitleri üzerine SILAR yöntemi kullanılarak CdS 15 çevrimde CdTe QD'ı ise 2 çevrimde modifiye edilerek CdS/CdTe temelli fotoanotları hazırlanmıştır.



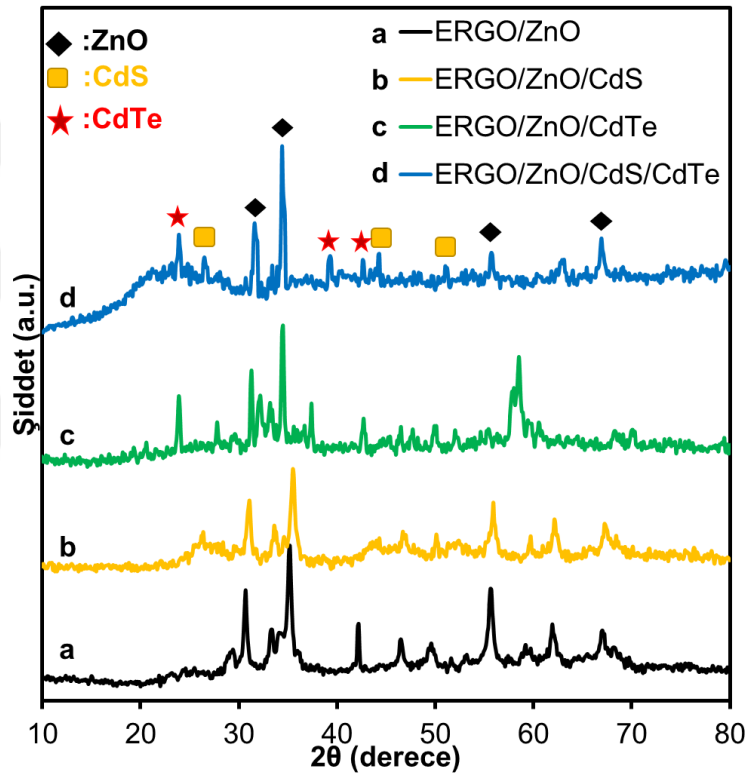
Şekil 124. CdS/CdTe tabakalı QD'ların ERGO/ZnO nanokompozit elektrotlar üzerine SILAR yöntemi ile farklı çevrim sayılarında (a) CdTe ve (b) CdS modifiye edilerek hazırlanan elektrotların fotoakım yoğunlukları.

ERGO/ZnO/CdS/CdTe Fotoanotların Yapısal, Morfolojik, Optiksel ve Fotoelektrokimyasal Karakterizasyonu

ERGO/ZnO/CdS/CdTe Fotoanot Elektrotların Yapısal Analizi

Elektrokimyasal yöntem ile tek potansiyelde (-1,1 V) 45 dakika boyunca depozit edilen ERGO/ZnO nanokompozitler üzerine SILAR yöntemi kullanılarak modifiye edilen CdS/CdTe ikili QD'ların kristal yapısını incelemek için XRD tekniği kullanıldı. Şekil 125'de ERGO/ZnO/CdS/CdTe-(d) fotoanot elektrodun XRD kırınım pikleri ile karşılaştırmak amacıyla ITO üzerinde büyütülen ERGO/ZnO-(a), ERGO/ZnO/CdS-(b) ve ERGO/ZnO/CdTe-(c) elektrotlarına ait XRD spektrumları gösterilmektedir. ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanot

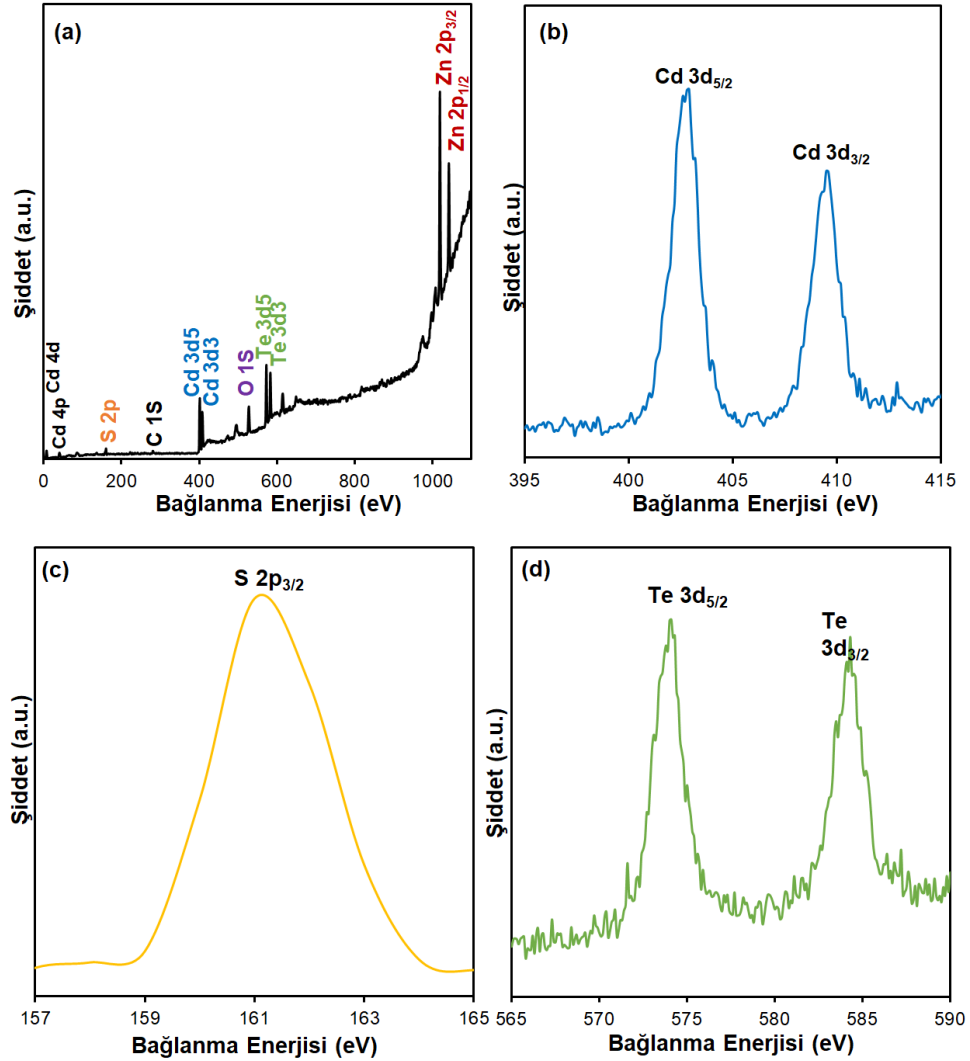
elektrodunun XRD spektrumu incelendiğinde ERGO/ZnO filmine ait kırınım piklerin varlığı ERGO/ZnO yapısının bozunmaya uğramadığını doğrulamaktadır. Ayrıca CdS/CdTe modifiyeli fotoanot elektrodun yapısında bulunan CdS ($26,5^\circ$, $43,8^\circ$ ve $51,7^\circ$) ve CdTe ($23,74^\circ$, $39,40^\circ$ ve $42,7^\circ$) QD'larına ait kırınım pikleri alınan XRD spektrumunda açıkça görülmektedir. XRD difraktogramlardan elde edilen bu pikler için (JCPDS file no. 65-1085) standart kartları kullanılarak analiz edildiğinde gözlenen piklerin literatürdeki benzer çalışmalar ile uyumlu olduğu gözlemlendi (Zhao *et al.* 2016). CdS/CdTe ikili QD'lerinin kristal boyutu Debye-Scherrer eşitliği ile XRD spektrumlarından yararlanılarak hesaplandığında boyutları ortalama 27 nm'lik partiküllerle modifiye edildiği tespit edilmiştir.



Şekil 125. ERGO/ZnO-(a), ERGO/ZnO/CdS-(b), ERGO/ZnO/CdTe-(c) ve ERGO/ZnO/CdS/CdTe-(d) fotoanotlarına ait XRD kırınım pikleri.

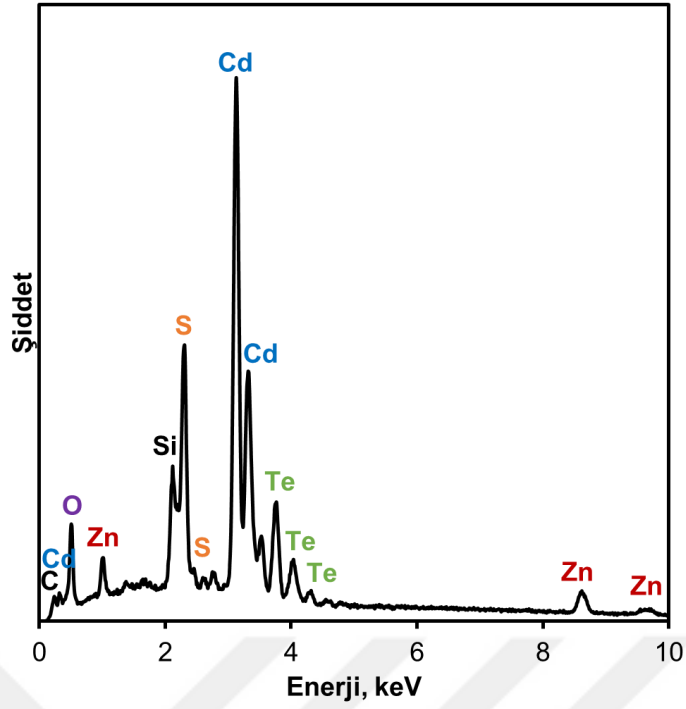
Şekil 126'da gösterildiği gibi ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanodun yapısında bulunan elementlerin kimyasal yapılarını incelemek için XPS tekniğinden yararlanıldı. Şekil 126a'daki XPS genel spektrum incelendiğinde ERGO/ZnO nanokompozit yapısında bulunan Zn, O ve C elementlerinin bağlanma enerjilerine karşılan gelen piklerin varlığı, CdS/CdTe ikili nanoparçacıklar ile modifikasyonu sonucunda yapının herhangi bir değişime uğramadığını gösterir. Şekil 126b'de gösterilen Cd elementinin 3d enerji bölgesine ait spektrumundaki Cd $3d_{5/2}$ (405,1 eV) ve Cd $3d_{3/2}$ (411,9 eV) bağlanma enerjilerine karşı gelen bu iki pik gözlenmiştir. Bu iki pik, CdS ve CdTe tekli QD'lar ile modifiye edilen fotoanotların yapısında bulunan Cd elementinin değerleri ile hemen hemen aynıdır. Ayrıca yine S elementinin $2p_{1/2}$

bölgesine ait bağlanma enerjisine karşılık gelen 161,5 eV'daki pik ve Te 3d bölgesine ait 576,2 eV ve 588,2 eV'lardaki piklerde yine tekli CdS ve CdTe QD'ları ile modifiye edilen fotoanot elektrotların XPS değerleri ile aynıdır (Şekil 126c-d).



Şekil 126. ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanot elektroduna ait (a) genel spektrumu ve (b) Cd 3d (c) S 2p ve (d) Te 3d elementlerin kısmi bölgelerinin XPS spektrumu.

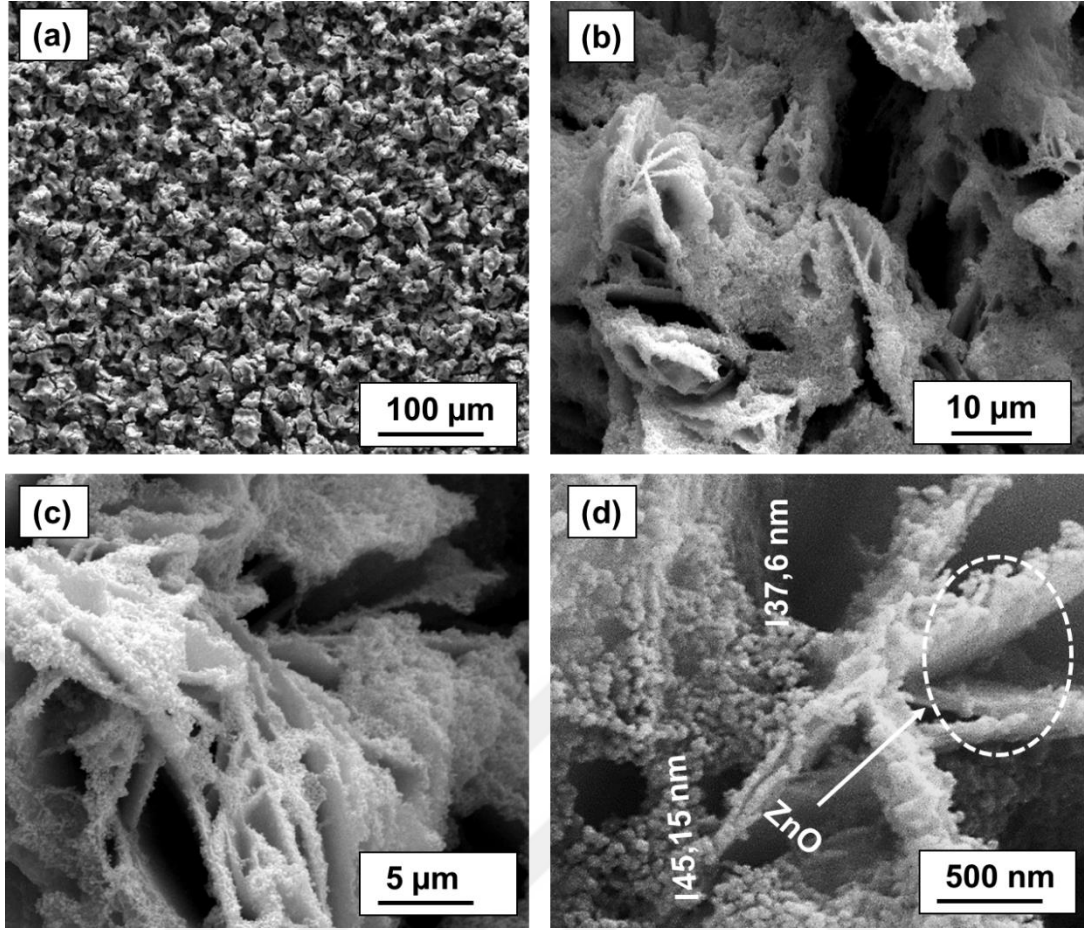
Şekil 127, ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanodunun elementel analizi için alınan EDS karakterizasyonu göstermektedir. ITO elektrot üzerinde büyütülen fotoanot elektrodun EDS spektrumları incelendiğinde ERGO/ZnO nanokompozit yapısından bulunan Zn, O ve C elementlerinden kaynaklanan pikler ile ikili QD'ların yapısında bulunan Cd, S ve Te elementlerine ait pikler dışında başka herhangi bir pik gözlenmemesi sentezlenen kompozit filmlerin saf yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 127. ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanodu için kaydedilen EDS spektrumu

ERGO/ZnO/CdS/CdTe Fotoanotların Morfolojik Karakterizasyonu

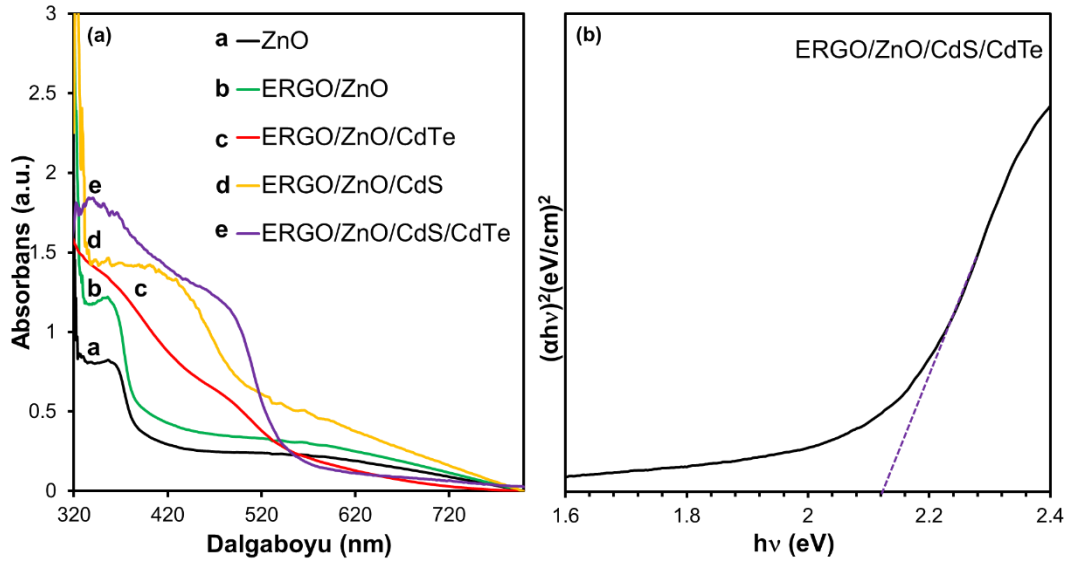
Şekil 128’de gösterildiği gibi ERGO/ZnO nanokompozit elektrotlar üzerine SILAR yöntemi ile dekore edilen CdS/CdTe ikili duyarlaştırıcı QD’lerin yüzey morfolojisini incelemek için FESEM tekniğinden yararlanıldı. Farklı büyütmelerde alınan FESEM görüntüleri incelendiğinde ERGO/ZnO nanokompoziti üzerine CdS/CdTe QD’lerin homojen bir şekilde büyüdüğü görülmektedir. FESEM görüntülerinden elde edilen CdS/CdTe QD’lerin boyutlarının, Debye-Scherrer eşitliği ile XRD spektrumlarından yararlanılarak hesaplanan kristal boyutlarından daha büyük olduğu (~38 - 45 nm) görülmektedir. Bu durum, daha küçük boyutlu CdS ve CdTe nanoparçacıkları birleşerek agregate olmasından açıklanabilir. Bu FESEM görüntüleri XRD, XPS ve EDS yapısal analiz sonuçlarını destekleyerek CdS/CdTe ikili QD’lerinin ERGO/ZnO nanokompozit üzerine başarılı bir şekilde dekore edildiğini ıspatlamaktadır.



Şekil 128. ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanot elektroduna ait farklı büyütmelelerdeki FESEM görüntüleri

ERGO/ZnO/CdS/CdTe Fotoanotların Optiksel ve Fotoelektrokimyasal Karakterizasyonu

ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanot elektrodunun optiksel karakterizasyonu için yine UV-Vis spektroskopi tekniğinden yararlanıldı (Şekil 129). Şekil 129a'daki ITO üzerinde büyütülen elektrotların UV-Vis spektrumları incelendiğinde, ERGO/ZnO/CdS/CdTe-(e) fotoanodunun, diğer elektrotlara göre görünür bölge ışınlarını daha fazla hasat ettiği ve bunun sonucunda da absorpsiyon şiddetinde arttığı ve absorpsiyon kenar bandının görünür bölgeye doğru kaydığı açıkça görülmektedir. ITO üzerinde büyütülen elektrotların UV-Vis absorpsiyon karakterizasyonundan elde edilen verilerden faydalanılarak hesaplanan yasak enerji aralığı verilerinin karşılaştırılması Tablo 10'da gösterilmektedir. ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanoduna ait bant aralığı enerjisindeki kayma ERGO/ZnO/CdS fotoanot elektrodu üzerine CdTe QD'ların modifiyesi ile güneşten gelen ışınların farklı bölgelerindeki fotonları absorbe ederek daha fazla foto-üretilmiş yük taşıyıcıları oluşturulması ile açıklanabilir (Echendu ve Dharmadasa 2015).

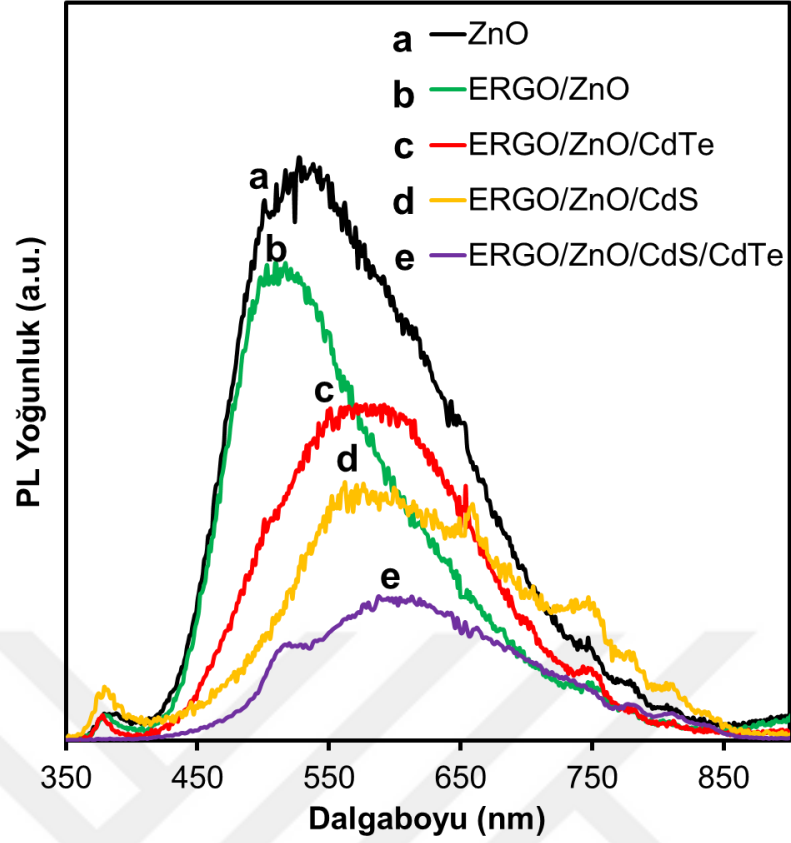


Şekil 129. ITO üzerinde sentezlenen ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b), ERGO/ZnO/CdTe-(c), ERGO/ZnO/CdS-(d) ve ERGO/ZnO/CdS/CdTe-(e) elektrotlarına ait (a) UVgörünür bölge spektrumları ve (b) optiksel yasak enerji aralığının hesaplanmasını gösteren Tauc grafiği.

Tablo 10. Kuartz ITO Substrat Üzerinde Sentezlenen Elektrotlarının Yasak Enerji Aralıkları.

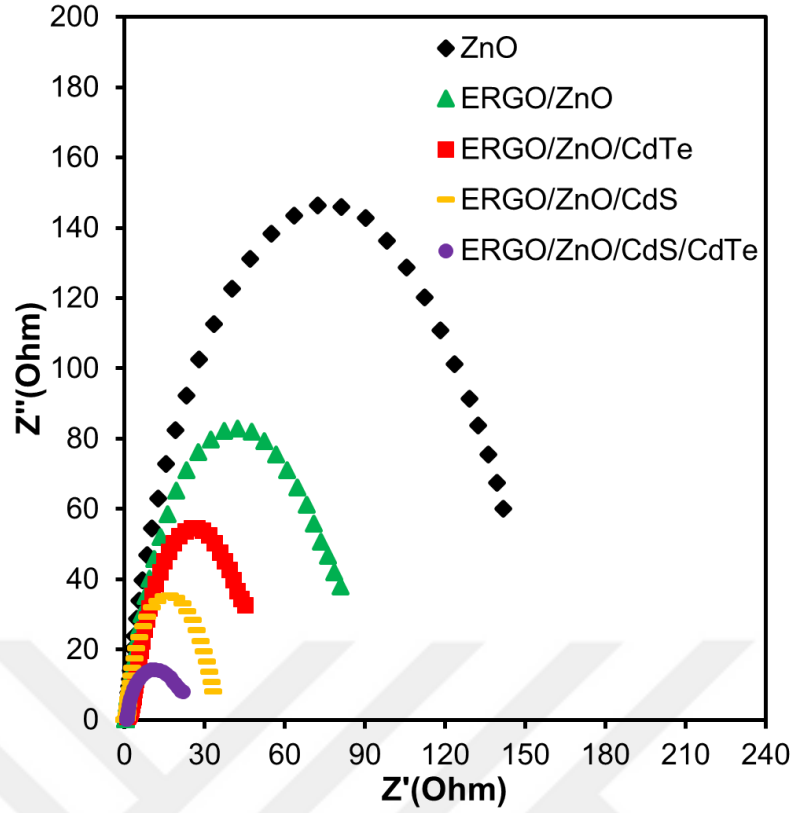
Elektrotlar	Yasak enerji aralığı (eV)
ZnO	3,23
ERGO/ZnO	3,17
ERGO/ZnO/CdTe	2,75
ERGO/ZnO/CdS	2,43
ERGO/ZnO/CdS/CdTe	2,12

Şekil 130, 325 nm uyarma dalga boyu ile oda sıcaklığında kaydedilen ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b), ERGO/ZnO/CdTe-(c), ERGO/ZnO/CdS-(d) ve ERGO/ZnO/CdS/CdTe-(e) elektrotlarının PL spektrumlarının karşılaştırılmasını göstermektedir. CdS/CdTe ikili duyarlaştırıcı QD'leri ile dekore edilmiş ERGO/ZnO fotoanotların PL spektrumu yaklaşık 605 nm merkezli kırmızı kayma ile birlikte daha düşük emisyon yoğunluğunu göstermiştir. ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanot elektroduna ait emisyonun diğer elektrotlara göre daha az olması CdS/CdTe ikili elektrotların güneşten gelen fotonları daha fazla hasat etmesine, elektron-hol çiftlerinin daha hızlı ayrılmasına ve rekombinasyon hızının düşmesi ile açıklanabilir. Ayrıca ERGO/ZnO nanokompozit elektrodun CdS/CdTe ikili QD'ler ile modifikasyonu absorpsiyon kenarını görünür bölgeye doğru kaydırarak onun absorpsiyonunu arttırdığı ve yine foto-oluşumlu elektron-hol çiftlerinin birleşimini baskılayarak PL şiddetinin düşmesine neden olduğu sonucu çıkarılabilir (Putra *et al.* 2019). Kısacası, ERGO/ZnO elektrodunun CdS/CdTe nanoparçacıkları ile modifiye edildikten sonra diğer elektrotlara göre optik özelliklerini iyileştirdiği açık bir şekilde gözlenmektedir.



Şekil 130. ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b), ERGO/ZnO/CdTe-(c), ERGO/ZnO/CdS-(d) ve ERGO/ZnO/CdS/CdTe-(e) elektrotlarının 325 nm uyarma dalgaboyuna sahip oda sıcaklığında kaydedilen fotoluminesans spektrumları.

Şekil 131, ITO üzerinde sentezlenen ZnO, ERGO/ZnO, ERGO/ZnO/CdTe, ERGO/ZnO/CdS ve ERGO/ZnO/CdS/CdTe elektrotlarına ait Nyquist grafiklerinin karşılaştırmasını göstermektedir. ERGO/ZnO/CdTe ve ERGO/ZnO/CdS Rct değerleri sırasıyla yaklaşık olarak 63 Ω ve 32 Ω iken CdS/CdTe ikili kuantum parçacıkları modifiye edilen ERGO/ZnO kompozitinin Rct değeri yaklaşık 27 Ω 'dur. ERGO/ZnO/CdS elektrodu üzerine SILAR yöntemi ile CdTe QD'ı ile modifiye edildikten sonra yük transfer direncinin azalması ile malzeme/elektrolit arayüzünde daha hızlı yük transferine ve daha düşük iç dirence sahip olması, CdS ve CdTe QD'ların hem kendi aralarındaki hemde diğer bileşler ile güçlü sinerjik etki oluşturdıklarının göstergesi olarak söylenebilir (Putra *et al.* 2019).



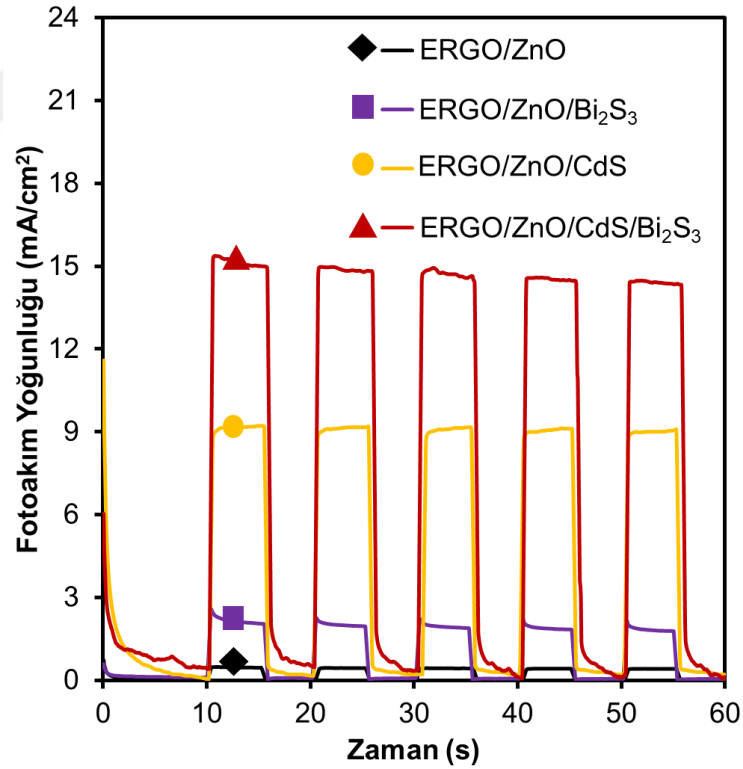
Şekil 131. ZnO, ERGO/ZnO, ERGO/ZnO/CdTe, ERGO/ZnO/CdS ve ERGO/ZnO/CdS/CdTe elektrotlarına ait Nyquist grafiklerin karşılaştırılması.

ERGO/ZnO Nanokompozitlerinin SILAR Yöntemi Kullanılarak CdS/Bi₂S₃ İkili Duyarlaştırıcı QD'ler ile Dekorasyonu

Alternatif enerji kaynakları arayışında önemli bir husus, üretim sırasında toksik yan ürünler oluşturacak malzemelerin kullanılmasından kaçınmaktır. Bu nedenden dolayı Bi₂S₃, düşük toksisitesi ve yakın kızılötesi absorpsiyon spektrumu nedeniyle kurşun sülfüre (PbS) alternatif olabilecek potansiyelli bir malzeme olarak ilgi çekmektedir. Ayrıca Bi₂S₃'ün sahip olduğu dar bant aralığı (1.3 eV), büyük absorpsiyon katsayısı, bol miktarda bulunması ve güneşten gelen yakın kızıl ötesi ışınlarıda absorblayabilme özelliği sayesinde ikili veya üçlü duyarlaştırıcı QD'lerin sentezinde kullanmak için önemli bir malzeme olmuştur. (lv *et al.* 2013). II–VI ve V–VI yarı iletkenleri arasında olan CdS ve Bi₂S₃ QD'ler ile sentezlenen CdS/Bi₂S₃ tabanlı fotoanotlar, QDSSC uygulamalarında çok az çalışılmış ve bugüne kadar elde edilen maksimum güç dönüştürme verimleri istenilen düzeyde değildir. Bu yüzden CdS/Bi₂S₃ tabanlı güneş pillerinin güç dönüşüm verimini arttırmak için yapılan çalışmalar devam etmektedir (Mendhe *et al.* 2021).

Bu tez kapsamında elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen ERGO/ZnO nanokompoziti üzerine CdS ve Bi₂S₃ QD'lerini yüksek fotoakım yoğunluğu gösterdiği optimum çözelti şartlarında SILAR yöntemini ile tabakalı halde dekore ederek ERGO/ZnO/Bi₂S₃/CdS fotoanotları hazırlandı. Şekil 123c'de gösterilen şemadaki gibi ilk önce ERGO/ZnO

nanokompozit elektrodu sırası ile Cd^{2+} (0,1 M $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) ve S^{2-} (0,1 M Na_2S) iyonlarını ihtiva eden çözeltiler içerisinde optimum sürelerde (20 saniye) bekletilerek 15 çevrimde CdS QD'leri ile modifiye edildi. Hazırlanan ERGO/ZnO/CdS fotoanodu önce Bi^{+3} (0,005 M $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$) iyonu ihtiva eden çözelti içerisinde 30 saniye bekletildi ve tutunamayan safsızlıkların giderilmesi için saf suyla yıkandıktan sonra S^{2-} (0,05 M Na_2S) iyonlarını ihtiva eden çözelti içerisinde daldırılarak 30 saniye bekletildi ve saf suyla yıkandı. Bu işlem 3 çevrim yapılarak ERGO/ZnO/CdS fotoanodu üzerine Bi_2S_3 kuantum parçacığı modifiye edildi. CdS/ Bi_2S_3 ikili duyarlaştırıcı QD'ler ile hazırlanan fotoanot elektrodunun fotoakım yoğunluğu ERGO/ZnO, ERGO/ZnO/ Bi_2S_3 ve ERGO/ZnO/CdS fotoanotların fotoakım yoğunlukları ile karşılaştırıldı (Şekil 132). Yapay güneş ışığı altında alınan fotoakım yoğunluklarında gösterildiği gibi ERGO/ZnO/CdS fotoanot yapısına Bi_2S_3 dekore edildikten sonra fotoakım cevabı (15,21 mA/cm^2) önemli bir şekilde artmaktadır. Bu sonuçlar, hazırlanan ERGO/ZnO/CdS/ Bi_2S_3 -(a) fotoanodu güneşten gelen ışınları hasat etme kabiliyetinin arttığı ve iyi bir şekilde elektron hol çiftinin hızlı ayrımına sahip olduğunu gösterebilir (Mendhe *et al.* 2021). Tablo 11'de hazırlanan fotoanotların fotoakım yoğunluklarının karşılaştırılması verilmiştir.



Şekil 132. FTO üzerinde hazırlanan ERGO/ZnO-(a), ERGO/ZnO/ Bi_2S_3 -(b), ERGO/ZnO/CdS-(c) ve ERGO/ZnO/CdS/ Bi_2S_3 -(d) fotoanotların kesikli yapay güneş ışığı altında alınan fotoakım yoğunlukları.

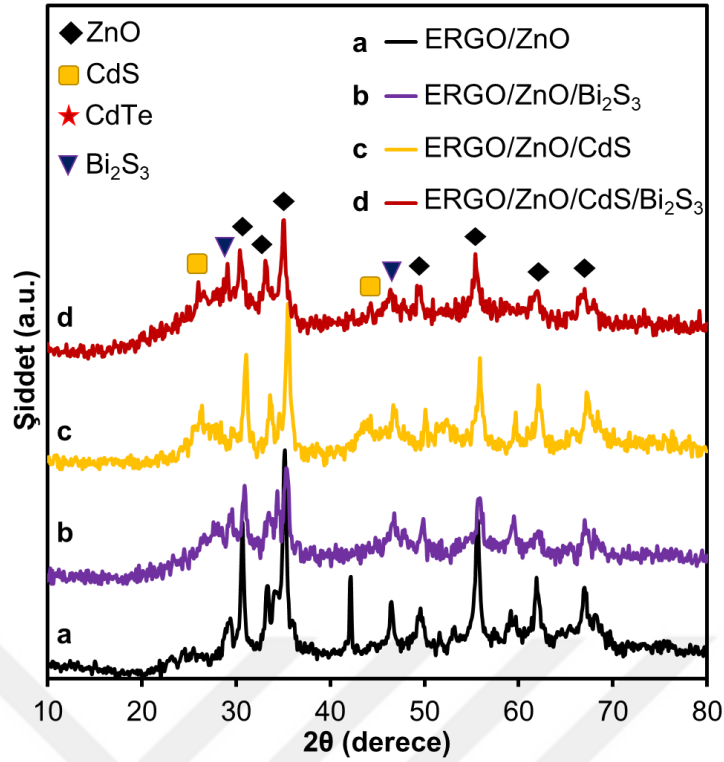
Tablo 11. ERGO/ZnO/CdS, ERGO/ZnO/Bi₂S₃ ve ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃, Fotoanotların Fotoakım Yoğunlukları

Fotoanot	Fotoakım yoğunluğu (mA/cm ²)
ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃	2,42
ERGO/ZnO/CdS	8,78
ERGO/ZnO/CdS/Bi ₂ S ₃	15,21

ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃ Fotoanotların Yapısal, Morfolojik, Optiksel ve Fotoelektrokimyasal Karakterizasyonu

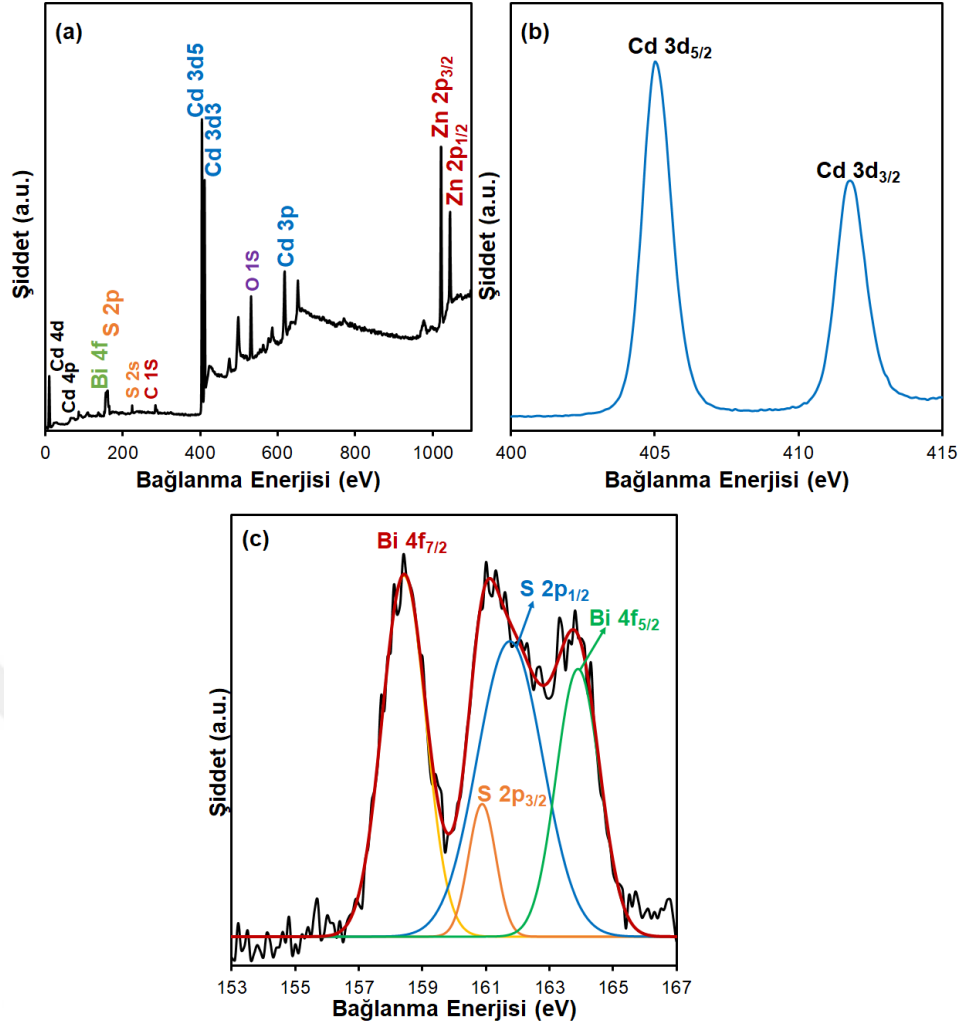
ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃ Fotoanotların Yapısal Analizi

Şekil 133’de ITO üzerinde hazırlanan ERGO/ZnO-(a), ERGO/ZnO/Bi₂S₃-(b), ERGO/ZnO/CdS-(c) ve ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃-(d) fotoanotlarına ait XRD spektrumları gösterilmektedir. ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃-(a) XRD kırınım pikleri incelendiğinde ZnO’nun altıgen wurtzite fazına uyan çok sayıda güçlü kırınım tepe noktası (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) kafes düzlemlerine atfedilen 31,7°, 34,3°, 36,1°, 47,4°, 56,4°, 62,91° ve 67,9° kırınım piklerinin gözlemlenmesi CdS/Bi₂S₃ ikili duyarlaştırıcı modifiyesi sonrası ZnO yapısının korunduğunun ıspatıdır. Ayrıca ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃-(d) fotoanot yapısında bulunan hekzagonal yapısındaki CdS (26,5° ve 43,8°) ve ortorombik yapısındaki Bi₂S₃ (28,4° ve 47,2°) QD’lerine ait piklerinin varlığında görülür. Bu XRD sonuçları SILAR yöntemi ile CdS/Bi₂S₃ modifiye edilebileceğini göstermektedir. Hazırlanan ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃ filmlerin kristal boyutları Debye-Scherrer formülü ile hesaplandı ve kristal boyutu yaklaşık olarak 24,07 nm bulundu.



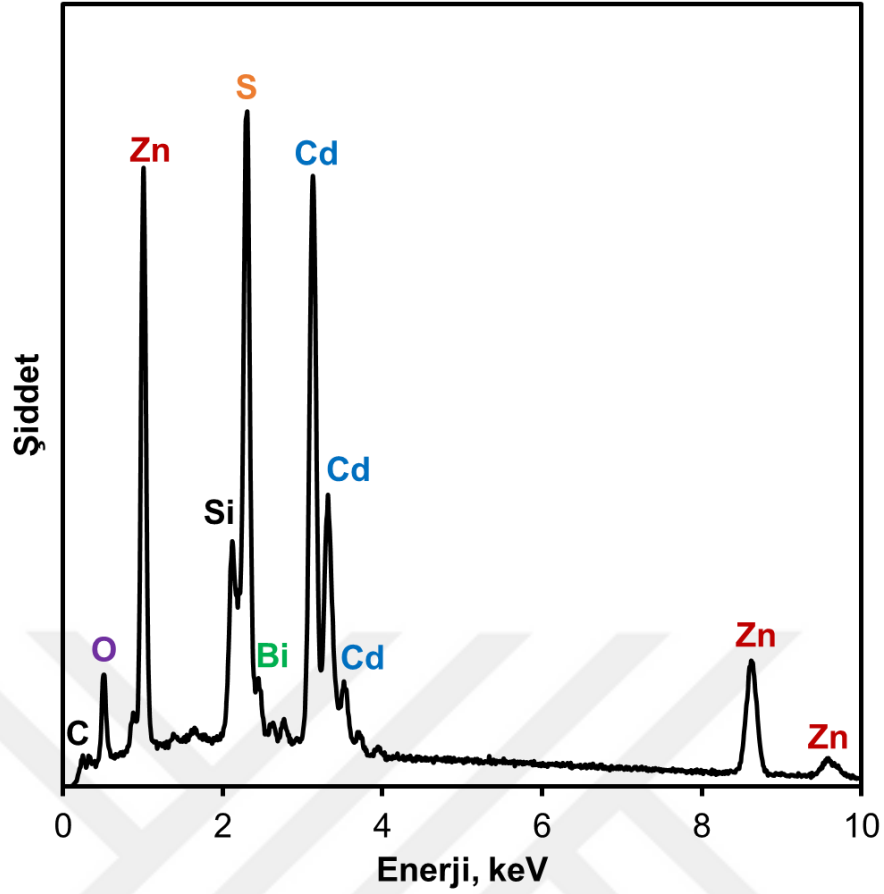
Şekil 133. ERGO/ZnO-(a), ERGO/ZnO/Bi₂S₃-(b), ERGO/ZnO/CdS-(c) ve ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃-(d) fotoanot elektrotlarına ait XRD kırınım pikleri.

ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃ fotoanodunun kimyasal durumunu ve ayrıca yüzey bileşimini iyi anlamak için XPS karakterizasyonu yapıldı. Şekil 134a'da verilen genel spektrumda ERGO/ZnO yapısına ait C 1s, O 1s ve Zn 2p bölgelerine ait piklerin varlığı açıkça gözükmemektedir. Bu durum ERGO/ZnO nanokompoziti üzerine CdS/Bi₂S₃ ikili duyarlaştırıcı QD'nin modifikasyonundan sonra yapının herhangi bir deformasyona uğramadığını gösterir. Şekil 134b'de verilen XPS spektrumu, Cd elementine ait Cd 3d_{3/2} ve Cd 3d_{5/2} enerji bölgelerine ait 411.83 ve 405.07 eV'sinde bölünmüş pik noktalarını gösterir, bu bulgular Cd²⁺ oluşumuna atfedilir (Huang *et al.* 2017). Cd 3d_{3/2} ve Cd 3d_{5/2} piklerinin spin-yörünge bölünmesi arasındaki farklar, Cd²⁺ durumunun karakteristiği olan 6.7 eV olarak bulunur ve oksitlerin oluşmadığına dair güçlü bir kanıt gösterir (Kundu *et al.* 1997). Bi elementinin Bi 4f_{7/2} ve Bi 4f_{5/2} enerji bölgesindeki bağlama enerjilerine karşılık gelen 158.37 ve 163.55 eV'daki ve S elementine ait 2p_{3/2} ve 2p_{1/2} bölgesindeki 161.3 ve 162.2 eV'daki iki pikin varlığı CdS/Bi₂S₃ birlikte sentezlenmesine atfedilir (Mendhe *et al.* 2021).



Şekil 134. ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃ fotoanoduna ait (a) genel spektrumu ve (b) Cd 3d (c) Bi 4f ve S 2p elementlerin kısmi bölgelerinin XPS spektrumu

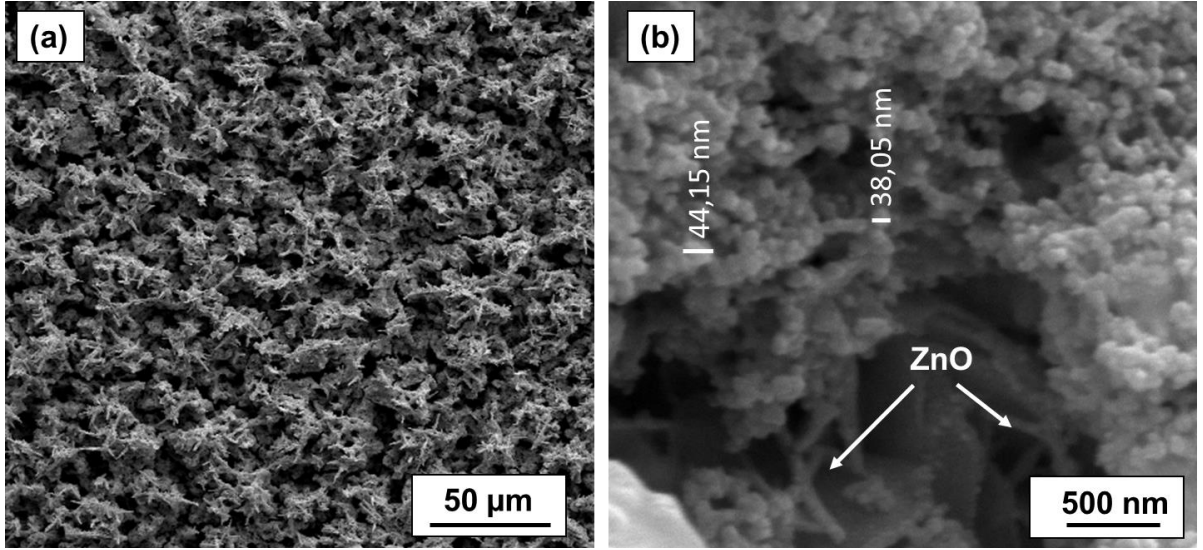
Şekil 135, ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃ fotoanodun elemental analizi için alınan EDS karakterizasyonu göstermektedir. Fotoanot yapısını oluşturan ERGO/ZnO nanokompozitine ait Zn, O ve C elementlerinden kaynaklanan pikler ile CdS/Bi₂S₃ ikili duyarlaştırıcı QD'lerin yapısında bulunan Cd, Bi ve S elementlerine ait pikler dışında başka herhangi bir pik gözlenmemesi sentezlenen kompozit filmlerin saf yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 135. ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃ fotoanodu için elde edilen EDS spektrumu

ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃ Fotoanotların Morfolojik Karakterizasyonu

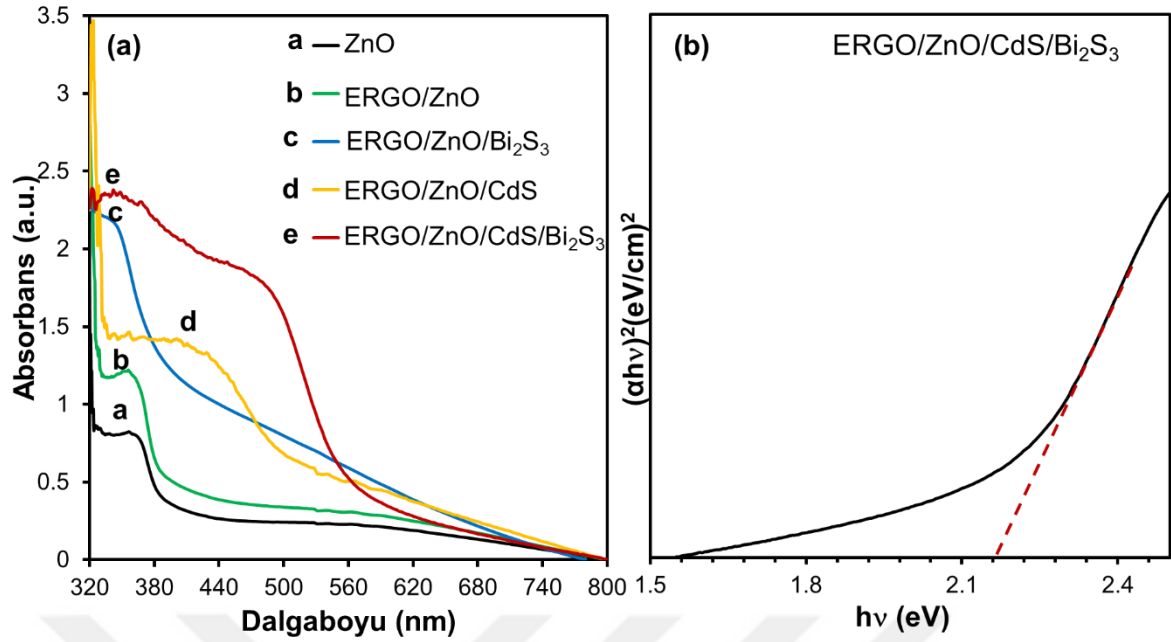
Şekil 136, SILAR yöntemi ile ERGO/ZnO nanokompozit üzerine tabakalı halde biriktirilen CdS/Bi₂S₃ fotoanodunun yüzey morfolojisini incelemek için farklı büyütmelerde alınan FE-SEM karakterizasyonunu gösterilmektedir. Şekil 136a' da uzak büyütmede alınan (500x) FESEM görüntüleri incelendiğinde CdS/Bi₂S₃ ikili duyarlaştırıcı QD'lerin ERGO/ZnO yüzeyinin homojen bir şekilde kapladığı gösterilmektedir. Şekil 136b'deki yakın büyütmede alınan (50000x) FE-SEM görüntülerinden elde edilen CdS/Bi₂S₃ parçacıklarının boyutlarının, Debye-Scherrer eşitliği ile XRD spektrumlarından yararlanılarak hesaplanan kristal boyutlarından daha büyük olduğu (~38 ve 44 nm) görülmektedir. Bu durum, CdS ve Bi₂S₃ nanoparçacıklarının birleşiminden agrege olması şeklinde açıklanabilir (Jana *et al.* 2016).



Şekil 136. ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃ fotoanoduna ait farklı büyütmelerde alınan FESEM görüntüleri

ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃ Fotoanotların Optiksel ve Fotoelektrokimyasal Karakterizasyonu

Şekil 137, kuartz ITO üzerinde sentezlenen fotoanotlar için kaydedilen UV-Görünür absorpsiyon spektrumlarını gösterir. ZnO-(a), yalnızca UV bölgesinde ~380 nm’de bir absorpsiyon kenarına sahip iken ERGO/ZnO-(b) ~410 nm’de bir absorpsiyon kenarına sahiptir. Öte yandan ERGO/ZnO kompozitine tekli Bi₂S₃-(c) ve CdS-(d) QD’leri modifiye edildikten sonra absorpsiyon kenarı sırası ile ~430 ve ~500 nm’ye kadar kaymaktadır. ERGO/ZnO nanokompoziti üzerine CdS/Bi₂S₃-(e) ikili duyarlaştırıcı QD’ler modifiye edildikten sonra karakteristik absorpsiyon kenarının 580 nm ye doğru kaydığı görüldü. Şekil 137b, ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃-(e) fotoanodunun deneysel absorpsiyon verilerinden yararlanarak hesaplanan bant aralığı enerji değeri değernini göstermektedir ve bu değer diğer fotoanotlara göre daha düşük olduğu verilen Tablo 12’de açıkça görülür. Yasak enerji aralığındaki bu düşüş, ERGO/ZnO/CdS fotoanot yapısına Bi₂S₃ modifiye edildikten sonra görünür bölge ışıklarının daha fazla hasat etmesinin yanı sıra yakın IR gölgesindeki ışınlarının da absorplama kabiliyetinin artması ile açıklanabilir. Ayrıca Bi₂S₃ modifiye edildikten sonra daha fazla foto-üretilmiş yük taşıyıcıları oluşturulması ile açıklanabilir (Jana *et al.* 2016).

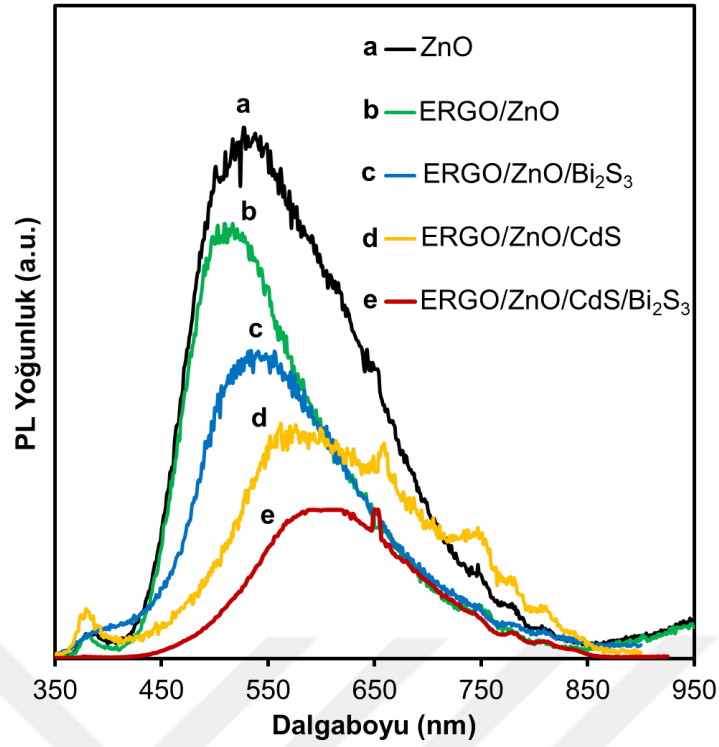


Şekil 137. (a) ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b), ERGO/ZnO/Bi₂S₃-(c), ERGO/ZnO/CdS-(c) ve ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃-(e) fotoanotları için kaydedilen Uv-görünür absorpsiyon spektrumları (b) optiksel yasak enerji aralığının hesaplanmasını gösteren Tauc grafiği.

Tablo 12. Kuartz ITO Substrat Üzerinde Sentezlenen ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b), ERGO/ZnO/Bi₂S₃-(c), ERGO/ZnO/CdS-(c) ve ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃-(e) Yasak Enerji Aralıkları.

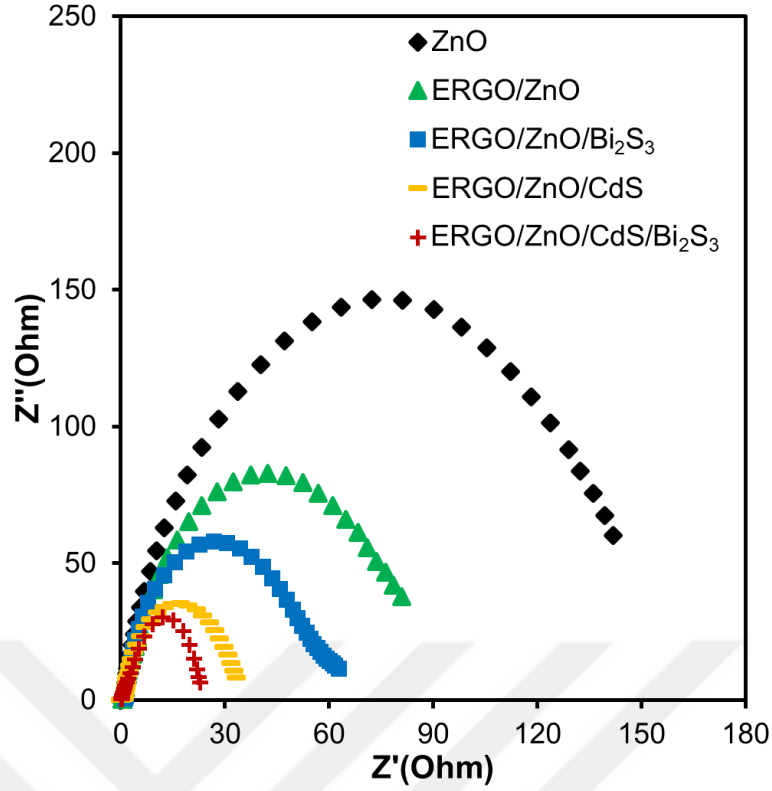
Elektrotlar	Yasak enerji aralığı (eV)
ZnO	3,23
ERGO/ZnO	3,17
ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃	2,7
ERGO/ZnO/CdS	2,43
ERGO/ZnO/CdS/Bi ₂ S ₃	2,16

Şekil 138'de, ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b), ERGO/ZnO/Bi₂S₃-(c), ERGO/ZnO/CdS-(c) ve ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃-(e) fotoanotları için 325 nm dalga boyunda uyarılmış PL emisyon piklerini gösterir. Şekil 138'de gösterildiği gibi, ERGO/ZnO nanokompozitine CdS/Bi₂S₃ modifiye edildikten sonra PL yoğunluğunda diğer fotoanotlara göre önemli bir düşüş gözlemlendi. ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃-(e) fotoanodunun PL emisyon yoğunluğundaki azalma, foto-uyarılmış elektron hol çiftlerinin etkili bir şekilde ayrılarak yük taşıyıcıların ömrünü uzatması ve böylece rekombinasyon hızının düşmesi ile açıklanabilir (Hao *et al.* 2014). Ayrıca PL emisyonunun azalması, fotojenere edilmiş elektronların CdS ve Bi₂S₃ QD'lerden ile ERGO/ZnO aktarılabilceğini ve böylece üçlü heteroyapının fotokatalitik performansını iyileştirebileceğini gösterir.



Şekil 138. ZnO-(a), ERGO/ZnO-(b), ERGO/ZnO/Bi₂S₃-(c), ERGO/ZnO/CdS-(c) ve ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃-(e) fotoanotların 325 nm uyarma dalgaboyuna sahip oda sıcaklığında kaydedilen fotoluminesans spektrumları

Şekil 139, ZnO, ERGO/ZnO, ERGO/ZnO/CdTe, ERGO/ZnO/CdS ve ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃ örneklerine ait simüle edilmiş güneş ışığı altında ve 0,24 M Na₂S ve 0,35 M Na₂SO₃ elektroliti içerisinde kaydedilen Nyquist grafiklerinin karşılaştırmasını göstermektedir. ERGO/ZnO/CdS fotoanot üzerine Bi₂S₃ QD'leri modifiye edildikten sonra ark yarıçapının (R_{ct} : ~27) diğer tekli QD'li fotoanotlara göre azaldığı gözlemlendi. Bu ark yarı çağının azalması, ERGO, ZnO, CdS ve Bi₂S₃ tabakaları arasındaki güçlü sinerjik etkinin bir sonucu olarak katı hal ara yüzey katmanındaki direncin azalması ve yüzeydeki yük aktarımının artması şeklinde açıklanabilir (Jana *et al.* 2016). EİS spektrumları CdS/Bi₂S₃ dekore edilmiş ERGO/ZnO nanokompozitinin güneş ışığı altında daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu ortaya koymuştur.

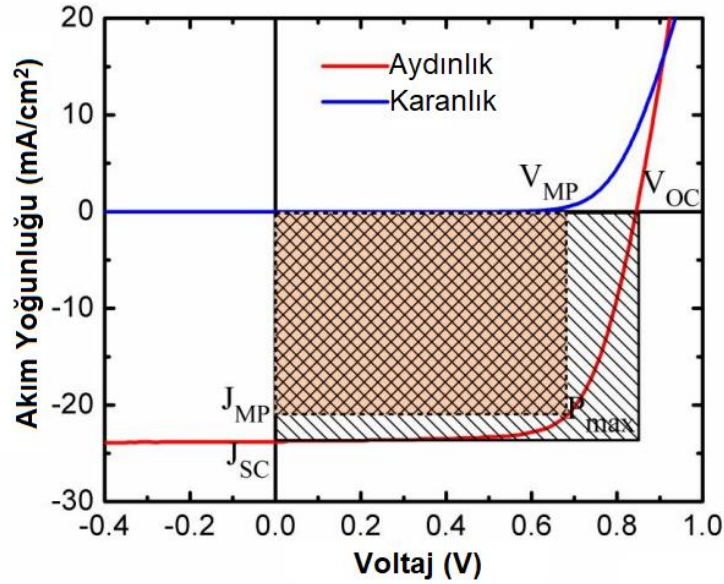


Şekil 139. ZnO, ERGO/ZnO, ERGO/ZnO/Bi₂S₃, ERGO/ZnO/CdS ve ERGO/ZnO/CdS/ Bi₂S₃ örneklerine ait Nyquist grafiklerin karşılaştırılması

Kuantum Parçacık Duyarlı Güneş Pillerinin (QDSSC) Üretimi ve Karakterizasyonu

Güneş Pili Parametreleri

QDSSC'lerin performansı, toplam fotoakım dönüşüm verimliliği, kararlılığı ve maliyetine bağlıdır. Fotoakım dönüşüm verimliliği ise fotoanota düşen ışığın birim şiddetine karşı oluşturduğu elektrik miktarı ile ölçülür. Dönüşüm verimliliğini ölçmek için temel şart, fotoanot 100 mW/cm² solar simülatör (kalibrasyonu standart bir Si fotovoltaik hücre ile yapılmış olan) ile oluşturulmuş standart bir ışına (42,8°'de dünya yüzeyine ulaşan güneş ışığı, Air Mass 1,5 Sun) maruz bırakılırken, uygulanan farklı potansiyeller için fotoanotta birim yüzey alanına karşı oluşan akımın ölçülmesidir. Bu şartlar altında elde edilen birim fotoanot yüzeyi başına kaynakmetre ile ölçülen akımlar, uygulanan voltaja karşı grafik edilerek akım-voltaj eğrileri elde edilir (Şekil 140). Bu eğriler kullanılarak QDSSC hücresinin kalitesi ve dönüşüm verimliliği ile ilgili maksimum güç noktası (MMP), dolum faktörü (ff) ve toplam dönüşüm verimi (η) gibi parametreler hesaplanır.



Şekil 140. QDSSC’ler için önemli parametreleri ihtiva eden akım-voltaj ve güç eğrilerinin şematik gösterimi (Wu *et al.* 2017).

Kısa devre akımı (I_{SC}): QDSSC sistemde hiçbir gerilimin olmadığı ve impedansın küçük olduğu durumda ölçülen akımdır ($I(V=0)=I_{SC}$). Bu akım ışık şiddeti arttıkça artar.

Açık devre voltajı (V_{OC}): Güneş ışığı veya eşdeğer bir ışıpta hücreden akımın geçmediği şartlardaki okunan voltajdır ($V(I=0)=V_{OC}$). Fotoanotun fermi enerji seviyesi ile redoks çiftinin redoks enerji seviyesi arasındaki enerji farkına karşılık gelir.

Makimum güç (P_{MAX}): Akım voltaj eğrileri boyunca hücrenin gücü Watt cinsinden $P=I.V$ eşitliğinden hesaplanabilir. Şekil’de gösterildiği gibi I_{SC} ve V_{OC} noktalarında güç sıfır olup maksimum güç noktası bu iki değer arasındadır. Hücrenin oluşturduğu maksimum güce karşılık gelen akım ve voltaj I_{MP} ve V_{MP} ile gösterilir.

Dolum faktörü (ff): Esas olarak güneş hücresinin kalitesini ve ideal hücre davranışına yakınlığını gösteren dolum faktörü önemli bir parametre olup maksimum gücün teorik güce oranıdır. Dolum faktörü ayrıca I-V eğrileri kullanılarak da grafiksel olarak bulunabilir. Bu faktörün büyük olması istenir ve genelde 0,5 ile 0,82 arasında bir değer alır ve her zaman 1’den küçüktür.

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (4.12)$$

Güç dönüşüm verimi (η): Hücreden elde edilen elektrik güç çıkışının (P_{out}) güneş ışığı gücü girişine (P_{in}) oranıdır. P_{out} olarak P_{max} alınabilirken, P_{in} fotoanotun birim yüzey alanına ulaşan ışığın gücüdür.

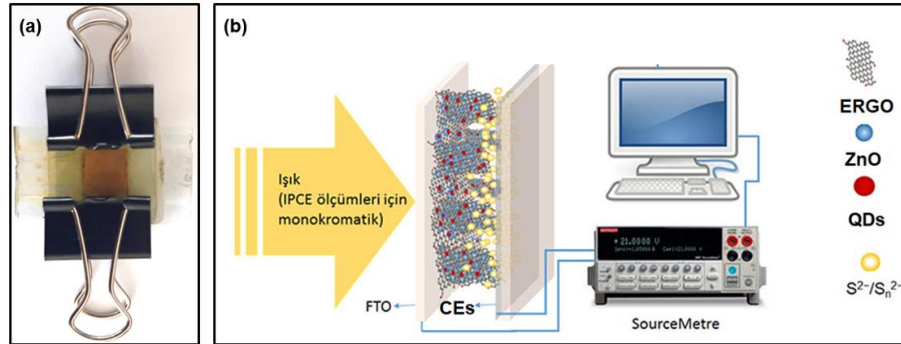
$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad (4.13)$$

Foton/akım dönüşüm verimi (IPCE): Foton/akım dönüşüm oranı (IPCE) ışığın absorblanan ve akıma dönüştürülen miktarlarının yüzde oranını veren önemli bir parametredir. Sabit bir potansiyelde fotoakım dönüşüm veriminin (The incident photon-to-current conversion efficiency, IPCE) fotoanotu ışınlamada kullanılan kaynağın dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak ölçülmesidir. Bu ölçümün aynı zamanda kalibre edilmiş fotodiyot ile bağımsız olarak da yapılması gerekir. Elde edilecek olan spektrum IPCE, rekombinasyon süreci, QDSSC'nin performansı, fotoakımın işareti, elektron-hol iletimi gibi önemli bilgiler verir.

$$IPCE = \frac{1240 \cdot I_{sc}}{\lambda \cdot P_{in}} \quad (4.14)$$

QDSSC'lerin Prototip Üretimi

Şekil 141'de bu tez kapsamında hazırlanan elektrotların fotoanot özelliklerinin değerlendirildiği QDSSC'lerin aygıt mimarisini ve ölçüm sistemini göstermektedir. Bu güneş pili yapısının elde edilmesinde öncelikle ERGO/ZnO nanokompozit elektrotların, elektrokimyasal yöntem ile FTO veya ITO substratlar üzerine büyütülmesi en önemli yeri tutmaktadır. Daha sonra ERGO/ZnO nanokompozit elektrotların üzerine CdS, CdTe, Bi₂S₃ ve CdS/CdTe QD'ları SILAR yöntemi ile en optimum şartlarda modifiye edilerek aygıt performansları incelenmiştir. Ayrıca hemen hemen tüm güneş pilleri için, aygıtların performanslarını etkileyen poli süfit ve iyodat gibi (S²⁻/S_n²⁻ ve I/I³⁻) farklı elektrolitler ve farklı karşıt elektrotlar (Cu₂S ve Pt) ile güneş pili tasarımı gerçekleştirilerek ölçümler alınmıştır.



Şekil 141. (a) Tez kapsamında üretilen FTO-ERGO/ZnO/CdS temelli güneş pili prototipi (b) QDSSC hazırlanması ve fotovoltajik ölçüm sisteminin şematik gösterimi (Demir 315M421, 2021).

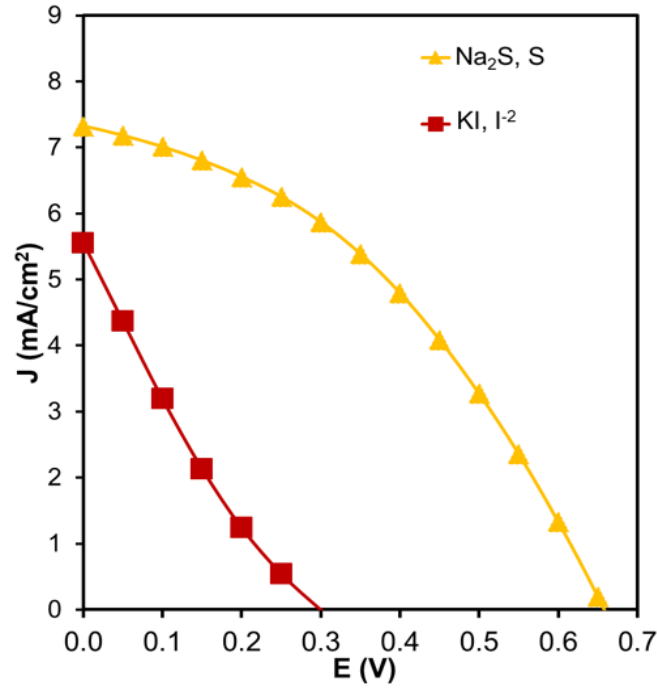
ERGO/ZnO/CdS Fotoanot Tabanlı Güneş Pili Üretimi ve Karakterizasyonu

Farklı Elektrolitler (S²⁻/S_n²⁻ ve I/I³⁻) ile Oluşturulan Güneş Pilleri

Güneş pili fabrikasyonunda, ERGO/ZnO nanokompoziti -1,1 V'da 45 dakika süresince FTO substrat üzerine elektrodepozisyon yöntemi ile hazırlandı. Sentezlenen ERGO/ZnO nanokompozit elektrot 400 °C'de tavlandıktan sonra üzerine SILAR yöntemi ile CdS

nanoparçacıkları, 15 çevrim 20 saniye’de dekore edilerek QD ile duyarlaştırılmış FTO-ERGO/ZnO/CdS fotoanotlar hazırlandı. Daha sonra karşıt elektrot olarak Kamaja ve arkadaşlarının (2016) elektrodepozisyon yöntemi ile FTO üzerinde büyütülen bakır (I) sülfür (Cu_2S) elektrodu kullanıldı. Cu_2S karşıt elektrotlarını hazırlamak için Cu kaynağı olarak 10 mM CuSO_4 ve 15 mM EDTA ve sülfür kaynağı olarakda 15 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tuzları ile ayrı ayrı kaplarda çözeltiler hazırlandı ve daha sonra hacimleri 1:1 (v:v) olacak şekilde aynı kap içerisinde -750 mV’da 15 dk FTO üzerine boyunca eş zamanlı olarak olarak depozit edildi. Fotoanot ve karşıt elektrot arasındaki redoks dönüşüm için elektrolit olarak sodyum sülfür (Na_2S) ve kükürt (S) ihtiva eden çözelti (polisülfid) kullanılmıştır (Song *et al.* 2019). Diğer bir redoks elektrolit olan potasyum iyodür (KI) ve iyodat içeren çözelti de ($\text{I}^- / \text{I}^{3-}$) bu tez kapsamında kullanıldı.

Şekil 142’de bu iki farklı elektrolit kullanılarak üretilen güneş pillerinin aydınlıktaki I-V ölçümleri verilmektedir. 1 M Na_2S ve 1 M elektroliti ile üretilen güneş pili aygıtının I-V karakteristikleri, 0,05 M I_2 ve 0,1 M KI elektroliti ile tasarlanan güneş piline göre oldukça iyidir. Ayrıca şekil 142’de verilen tabloda da hazırlanan fotoanot elektrotların I-V karakteristiklerinden elde edilmiş olan güneş pili değerleri gösterilmektedir. Elde edilen bu değerler göz önüne alındığında, her iki güneş pili arasında aydınlık akım değerleri arasında çok büyük bir fark olmasa bile Voc ve FF değerlerinin oldukça farklı olduğu ve bundan dolayıda polisüfid ile tasarlanan güneş pilinin veriminin iyodür ile hazırlanan güneş piline göre fazla olduğu açıkça görülmektedir. Polisüfid elektroliti için elde edilen ERGO/ZnO/CdS fotoanot temelli güneş pilinin verim değeri %1,91’dir ve bu değer bu aygıt mimarisi için oldukça iyi bir değerdir. Bu tez kapsamındaki çalışmalarda polisüfid elektroliti üzerinde optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek güneş pili fabrikasyonu yapıldı.

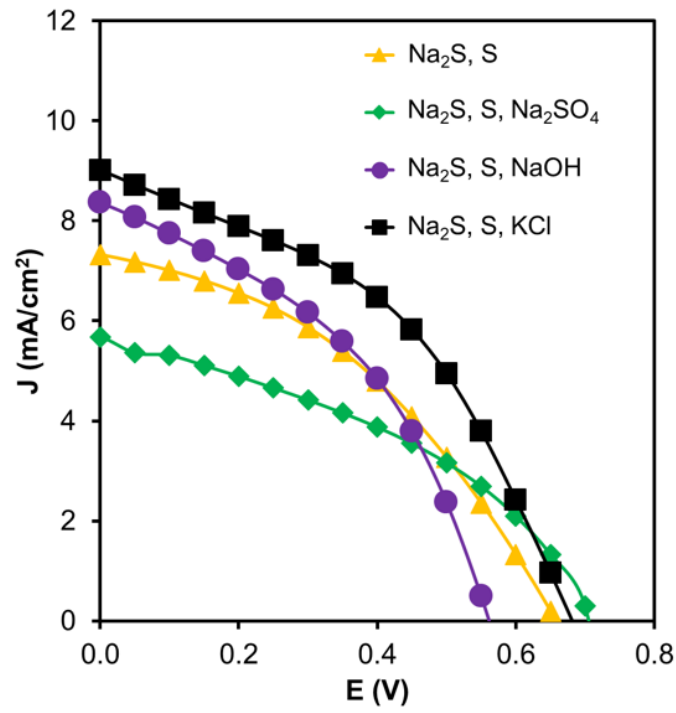


Çözelti	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Na ₂ S, S	7,32	0,65	0,4	1,91
KI, I ⁻²	5,55	0,3	0,19	0,31

Şekil 142. FTO-ERGO/ZnO/CdS tabanlı güneş pilinin, farklı redoks elektrolitlerinde tasarlanmış aygıtların I-V ölçümlerin karşılaştırılması.

Farklı destek elektrolitler kullanılarak oluşturulan güneş pilleri

Literatürde yapılan çalışmalarda destek elektrolitlerin verimi etkilediği rapor edilmiştir. Bu nedenle daha yüksek aygıt verimine ulaşabilmek için yapmış olduğumuz bir diğer çalışmada polisülfid çözeltisi içerisine destek elektrolitlerin eklenmesini içermektedir. Lee ve Chang (2013) CdS QDSSC'ler için verimli bir polisülfid çözeltisi üretmek üzere yaptıkları çalışmada polisülfid çözeltisine destek elektroliti olarak KCl eklemişler ve aygıtların performansında bir artış gözlemişlerdir (Lee ve Chang, 2013). Bu çalışmanın ışığı altında aynı şartlarda hazırlanan FTO-ERGO/ZnO/CdS tabanlı güneş pillerinin 0,1 M Na₂S ve 0,1 M S redoks elektrolitleri içerisine 0,1 M KCl, 0,1 M NaOH ve 0,1 M Na₂SO₄ destek elektrolitleri eklenerek güneş pilleri üretilerek I-V ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Şekil 143'de verilen I-V ölçümlerinden de gözüktüğü gibi en yüksek aydınlık akımı, V_{oc} ve FF değerleri polisülfid elektrolitine KCl ilave edilen destek elektrolitinden elde edilmiştir. Bu aygıtta elde edilen verim değeri %2,62'dir. Bir destek elektroliti eklenmeyen ve NaOH eklenerek üretilen aygıtların performansları nispeten benzerlik göstermektedir ve verim değerleri %1,9 civarındadır. Bundan sonra üretilen güneş pillerinde KCl destek elektroliti eklenerek aygıtlar üretilmiştir.

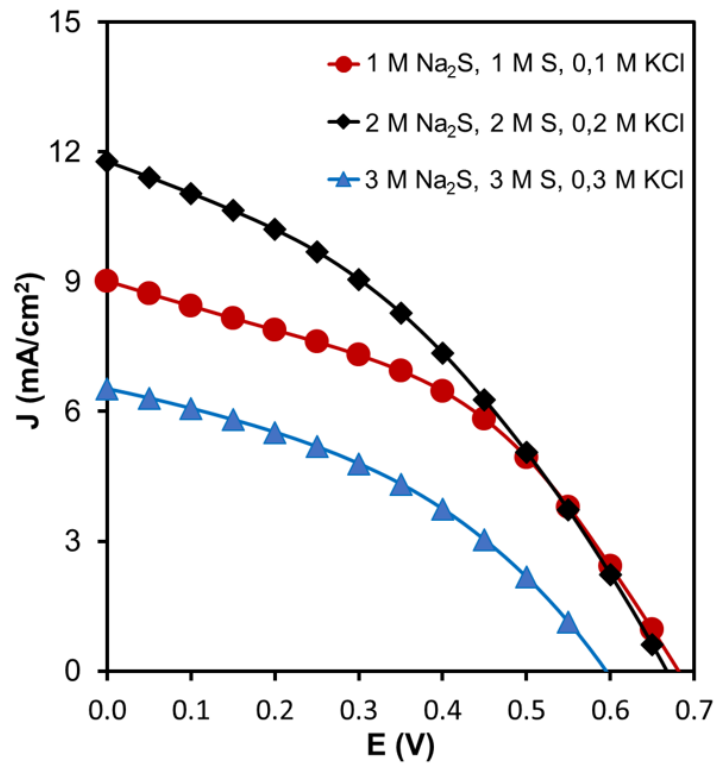


Destek Elektrolit	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Na ₂ S, S	7,32	0,65	0,4	1,91
Na ₂ S, S, KCl	9,01	0,7	0,41	2,62
Na ₂ S, S, NaOH	8,36	0,55	0,42	1,95
Na ₂ S, S, Na ₂ SO ₄	5,49	0,66	0,39	1,43

Şekil 143. FTO-ERGO/ZnO/CdS tabanlı güneş pilinin, Polisülfid içerisine farklı türde destek elektroliti eklenerek alınan I-V ölçümlerin karşılaştırılması.

Farklı polisülfid elektrolit konsantrasyonları ile oluşturulan güneş pilleri

Yukarıda gösterildiği gibi KCl ihtiva eden polisülfid çözeltisinin destek elektrolit içermeyen ve diğer destek elektrolitler ihtiva eden çözeltilere göre daha yüksek verim gösterdiği gözlenmiştir. Bu kapsamda destek elektroliti olarak üç farklı konsantrasyon da KCl içeren polisülfid çözeltisinin güneş pillerinin I-V ölçümleri Şekil 144’de gösterilmiştir. Hazırlanan aygıtların verimleri kıyaslandığında en yüksek dönüşüm verimi %2,94’lük bir değer ile 2 M Na₂S, 2 M S ve 0,2 M KCl çözeltisiyle tasarlanan aygıt için elde edilmiştir. FF faktörünün nispeten düşük olmasına rağmen elde edilen bu yüksek verim değeri üretilen güneş pillerinde oldukça önemli bir potansiyeli göstermektedir.



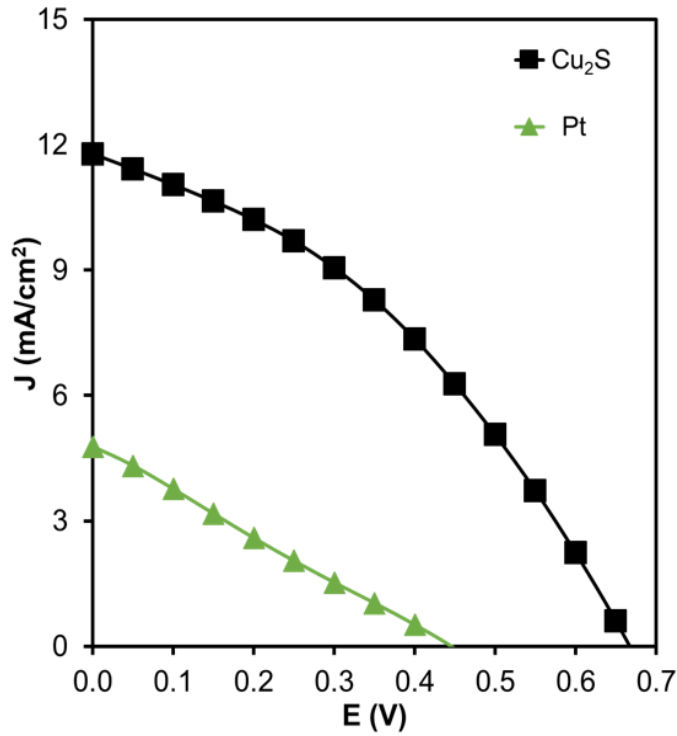
Polisülfid	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
1 M Na ₂ S + 1 M S + 0,1 M KCl	9,01	0,7	0,415	2,62
2 M Na ₂ S + 2 M S + 0,2 M KCl	11,7	0,65	0,38	2,94
3 M Na ₂ S + 3 M S + 0,3 M KCl	6,51	0,6	0,38	1,51

Şekil 144. Hazırlanan FTO-ERGO/ZnO/CdS tabanlı güneş pilinin farklı konsantrasyonlara sahip polisülfid elektrolitleriyle üretilen aygıt verimleri.

Cu₂S ve Pt karşıt elektrot ile oluşturulan güneş pillerin I-V ölçümlerinin karşılaştırılması

QDSSC'lerde verime etki eden en önemli parametrelerden bir tanesi de karşıt elektrotlardır. Bilindiği üzere güneş pillerinde kullanılacak karşıt elektrotun iyi kimyasal kararlılığa ve yüksek elektriksel iletim özelliğine sahip olması gerekir. Bu özelliklere sahip olan karşıt elektrotlardan bir tanesi olan Pt elektrotları, metal sülfürlerin yanında QDSSC'lerde referans gösterilmek amacıyla sıkça kullanılmaktadır (Eskandari *et al.* 2014). Bu amaç doğrultusunda Cu₂S karşıt elektrodu ile hazırlanmış ve en yüksek dönüşüm verimi gösteren güneş pili ile Pt karşıt elektrotu ile hazırlanan güneş pilinin I-V karakteristikleri karşılaştırılmıştır (Şekil 145). Pt karşıt elektrodunu elde etmek için 30 °C'lik bir ısıtıcı üzerindeki FTO'nun iletken yüzeyine platin pasta damlatıldı ve yüzeye ince bir tabaka olarak doctor-blade yöntemi ile serildi. Daha sonra 50 °C'de 30 dakika ve ardından 450 °C'de 30 dakika tavlansak hazırlandı ve güneş pili aygıt mimarisinde kullanıldı. Şekil 145'deki tabloda gösterildiği gibi Cu₂S karşıt elektrodu ile tasarlanan güneş pili, Pt karşıt elektrodu ile hazırlanan

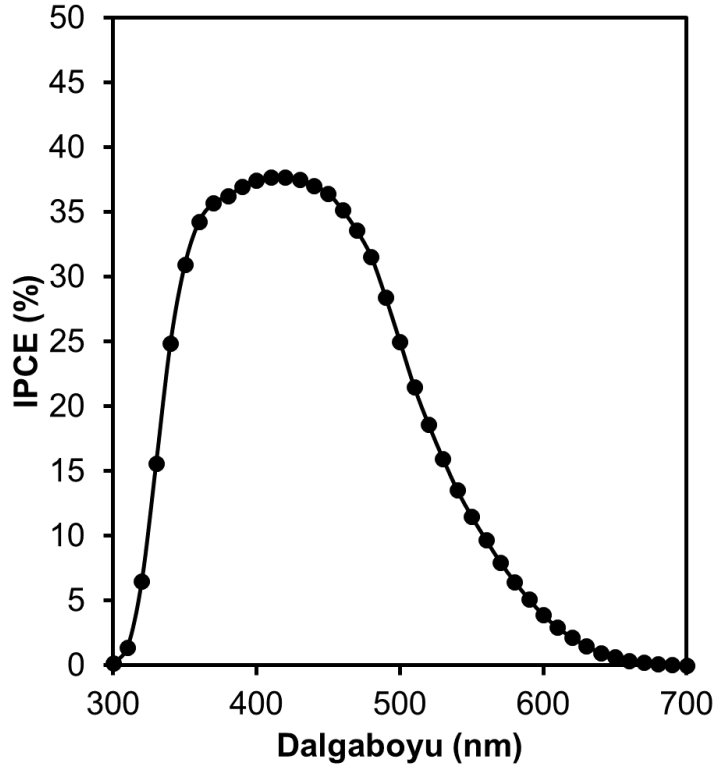
güneş piline göre daha yüksek dönüşüm verimine sahiptir. Pt karşıt elektrot iyodat çözeltisi ile iyi bir etkileşim gösterdiği için daha çok DSSC'lerde kullanılmaktadır. Bu çalışmada Pt karşıt elektrotun, polisülfid çözeltisi içerisinde çözünmeye uğradığı için düşük dönüşüm verim performansı gösterdiği düşünülmektedir.



Karşıt Elektrot	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Cu ₂ S	11,7	0,65	0,38	2.94
Pt	4,77	0,45	0,24	0.51

Şekil 145. Cu₂S ve Pt karşıt elektrotlar ile hazırlanmış ve optimize edilmiş polisülfid çözeltisi kullanılarak FTO-ERGO/ZnO/CdS elektrotlarıyla üretilen aygıtların karşılaştırılması.

Şekil 146'da FTO-ERGO/ZnO/CdS fotoanodu kullanılarak tasarlanan güneş pillerinin kuantum dönüşüm verimini hesaplamak için alınan foton/akım verim dönüşüm oranı (IPCE) ölçümü gösterilmektedir. Genel olarak ölçümler 300 nm – 700 nm dalgaboyu aralığında alınmıştır. Elde edilen spektrumlar genel olarak 350 nm – 500 nm aralığında pik değerine sahiptir. Alınan ölçümlerin sonucu değerlendirildiğinde, FTO-ERGO/ZnO/CdS temelli güneş pilinin kuantum verimi %37,6 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 146. FTO-ERGO/ZnO/CdS temelli üretilmiş güneş pillinin IPCE karakterizasyonu.

Çalışmalar kapsamında 100 mW/cm^2 yapay güneş ışığı altında yapılan ölçümlerde FTO-ERGO/ZnO/CdS elektrotu kullanılarak üretilen aygıtlarda en yüksek verim olarak 2,94 değeri elde edilmiştir. Bu aygıtın üretimindeki en uygun şartlar, yapılan deneyler ile belirlenmiştir. İyi bir redoks dönüşümünü sağlamak için kullanılan polisülfid çözeltisinin optimizasyon çalışmalarında 2 M Na_2S , 2 M S, 0,2 M KCl elektroliti ile en yüksek dönüşüm verimi elde edilmiştir. Karşıt elektrot olarak Kamaja ve arkadaşlarının (2016) yaptıkları çalışma referans alınmış ve Cu_2S karşıt elektrotu elektrokimyasal olarak sentezlenerek aygıt tasarımı tamamlanmıştır.

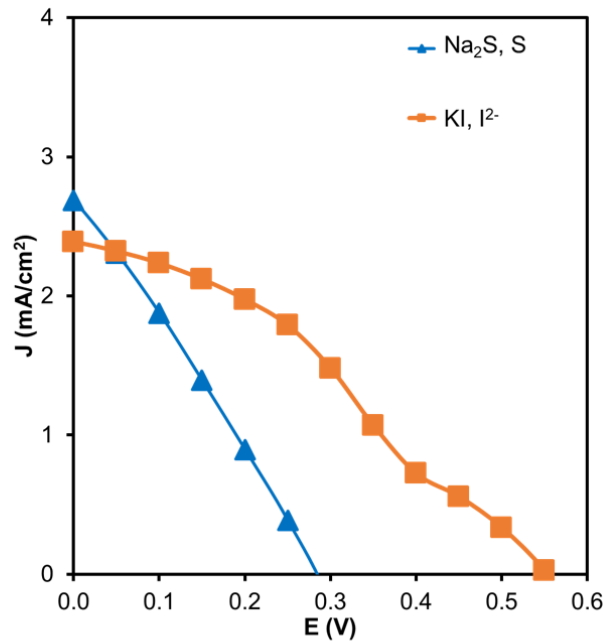
ERGO/ZnO/CdTe Fotoanot Tabanlı Güneş Pili Üretimi ve Karakterizasyonu

SILAR yöntemi kullanılarak CdTe QD'larla modifiye edilen ERGO/ZnO fotoanotlu güneş pili aygıtlarının üretilmesinde bu tezin bir diğer amaçlarından birisidir. Oluşturulacak olan FTO-ERGO/ZnO/CdTe fotoanot elektrodu CdS tabanlı güneş pili çalışması gibi $\text{S}^{2-}/\text{S}_n^{2-}$ ve I^-/I_3^- redoks elektrolitleri kullanılarak tasarlanmıştır. Karşıt elektrot olarak CdS tabanlı güneş pilinde de yüksek dönüşüm verimi gösteren Cu_2S elektrodu kullanıldı. Güneş pillerinin dönüşüm verimini arttırabilmek için en uygun yapıda ve bileşimde, elektrolit türü ve karşıt elektrotlar sistematik olarak değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Üretilen güneş pili aygıtlarının performansları alınan I-V ölçümleri yardımıyla dolum faktörü (FF) ve toplam dönüşüm verimi (η) hesaplanarak aygıtlar için en uygun yapılar belirlenmiştir. CdTe

parçacıkları SILAR yöntemi kullanılarak en yüksek fotoakım verimi gösteren optimum şartlarda (3 çevrim 30 sn) modifiye edilerek FTOERGO/ZnO/CdTe fotoanot elektrotlar hazırlanmıştır.

Farklı Elektrolitler (S^{2-}/S_n^{2-} ve I/I^{3-}) ile Oluşturulan Güneş Pilleri

Bu güneş pillerinde de optimum redoks elektrolitin belirlenmesi için karşıt elektrot olarak CdS temelli güneş pillerinde en yüksek dönüşüm verimi gösteren FTO-Cu₂S elektrodu kullanılmıştır. Bu amaç için polisülfid redoks elektrolit çözeltisi 1 M Na₂S, 1 M S, 0,1 M KCl tuzları kullanılarak hazırlanırken ve iyodat çözeltisi için 0,05 M I₂ ve 0,1 M KI tuzları kullanılmıştır. Şekil 147’de yapay güneş ışığı altında alınan I-V eğrileri incelendiğinde polisülfid (Na₂S, 1 M S, 0,1 M KCl) ile hazırlanan aygıtın verimi (η : %0,44), iyot-iyodür elektrolitiyle hazırlanmış olan aygıtın veriminden (η : %0,2) daha yüksek olduğu görülmüştür. Özellikle Voc değerinin polisülfid elektrolitinde hazırlanan aygıt için iki kat daha fazla olması bu sonucun elde edilmesinde etkin olmuştur.



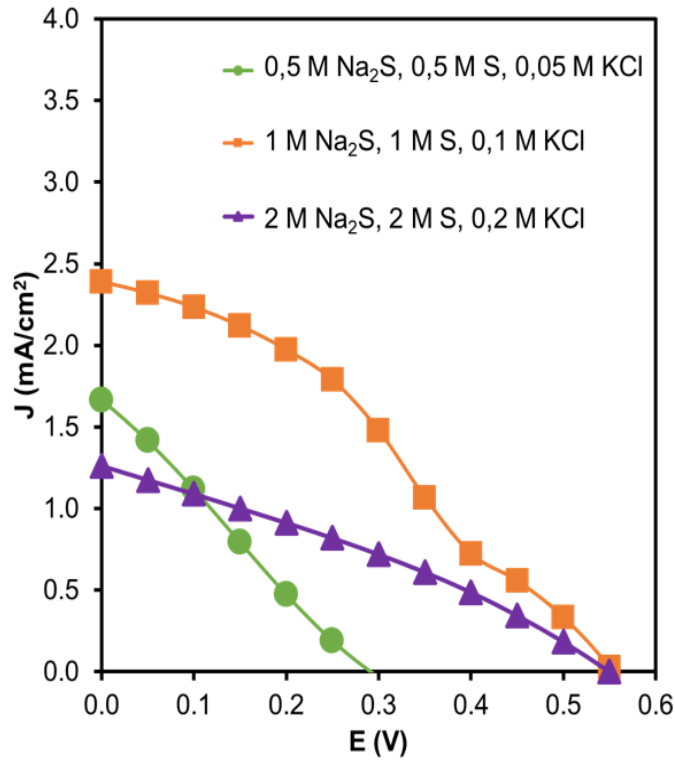
Elektrolit	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
Na ₂ S, S	2,38	0,55	0,34	0,44
KI, I ²	2,69	0,3	0,25	0,2

Şekil 147. FTO-ERGO/ZnO/CdTe tabanlı güneş pilinin farklı redoks elektrolitlerinde tasarlanmış aygıtların I-V ölçümlerin karşılaştırılması

Farklı Polisülfid Elektrolit Konsantrasyonları ile Oluşturulan Güneş Pilleri

CdTe QD tabanlı güneş pilleri için en yüksek dönüşüm verimi veren polisülfid redoks elektrolit çözeltisinin şartlarını optimize etmek için, farklı konsantrasyonlar da hazırlanan

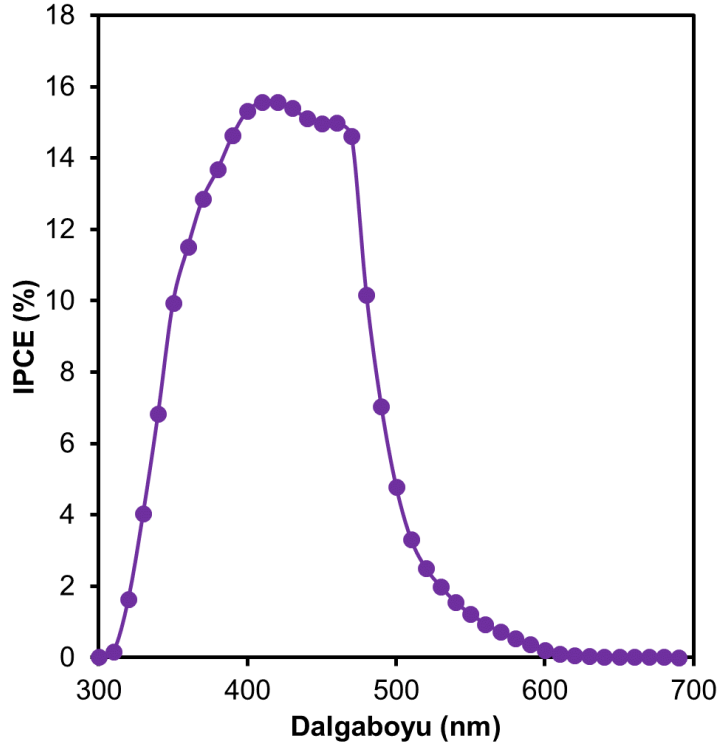
polisülfid çözeltilerine sahip aygıtlar üretilmiştir. Destek elektrolit olarak CdS QD güneş pillerinde denenmiş olduğu ve en yüksek verim elde edilen KCl kullanılmıştır. Şekil 148’de gösterildiği gibi en yüksek dönüşüm verimi 1M Na₂S + 1 M S + 0,1 M KCl elektrotli ile tasarlanan güneş pilinde elde edilmiştir (η : %0,43). Özellikle elde edilen Voc ve FF değerleri CdS QD ile elde edilen aygıtlara oldukça benzerdir fakat CdS tabanlı güneş pillerine verimleri oldukça düşüktür.



Polisülfid	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
0,5 M Na ₂ S+0,5 M S+0,05 M KCl	1,67	0.3	0,23	0,11
1 M Na ₂ S+1 M S+0,1 M KCl	2,38	0,55	0,34	0,44
2 M Na ₂ S+2 M S+0,2 M KCl	1.26	0.55	0.31	0.21

Şekil 148. Farklı karşıt elektrotlar ile hazırlanmış ve optimize edilmiş polisülfid çözeltisi kullanılarak FTO-ERGO/ZnO/CdTe elektrotlarıyla üretilen aygıtların karşılaştırılması.

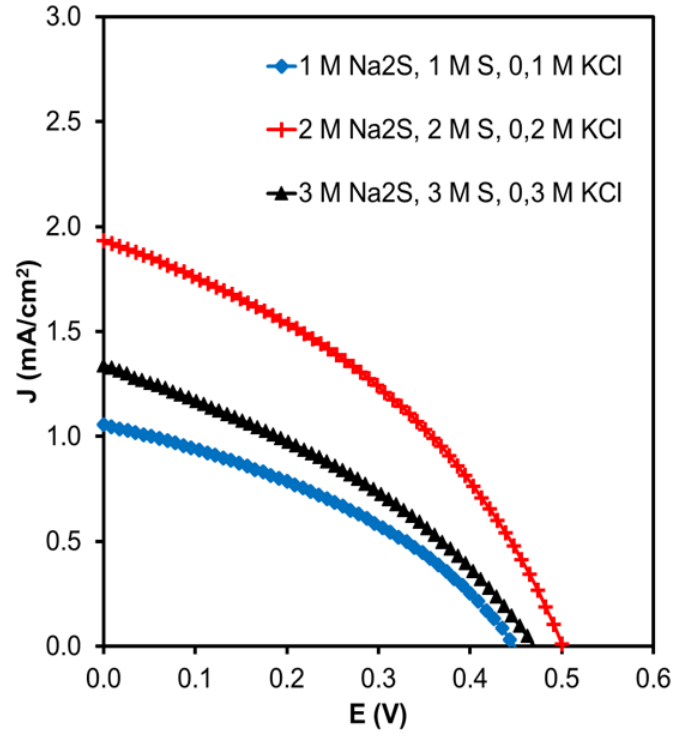
FTO-ERGO/ZnO nanokompozit elektrot üzerine SILAR yöntemi ile modifiye edilen CdTe temelli güneş pillerinin kuantum dönüşüm verimi IPCE ölçümleri alınarak belirlenmiştir. Şekil 149’da 300 nm–700 nm dalgaboyu aralığında alınan bu ölçümün sonuçları gösterilmektedir. Cu₂S karşıt elektrodu ve 1 M Na₂S +1 M S + 0,1 M elektroliti ile tasarlanan ERGO/ZnO/CdTe temelli güneş pilinin kuantum veriminin değeri % 15,6 olarak gözlenmiştir.



Şekil 149. FTO-ERGO/ZnO/CdTe temelli üretilmiş güneş pillinin IPCE karakterizasyonu.

ERGO/ZnO/Bi₂S₃ Fotoanot Tabanlı Güneş Pili Üretimi ve Karakterizasyonu

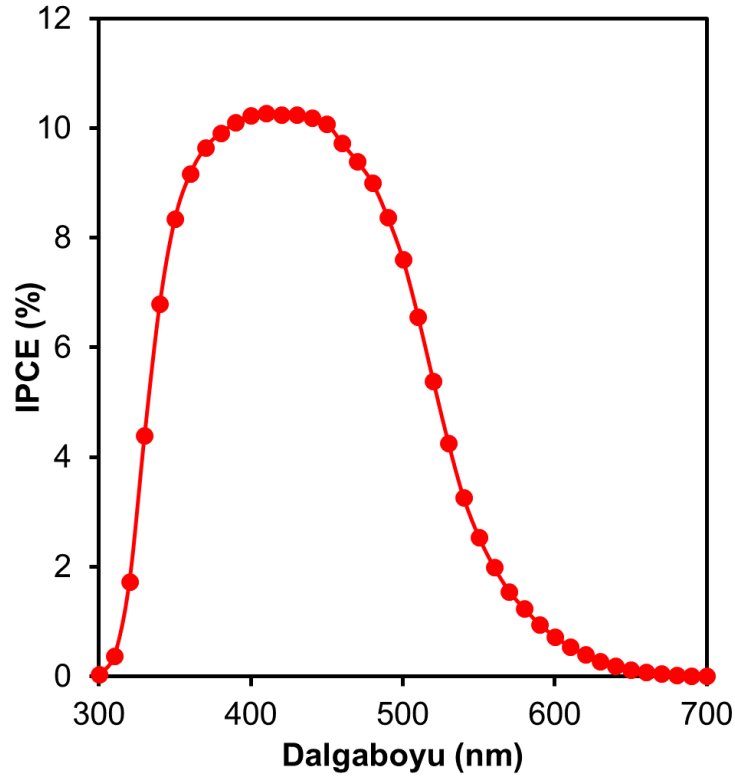
Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda elektrokimyasal fotoakım ölçümleri ile optimize edilen şartlarda FTO-ERGO/ZnO/Bi₂S₃ fotoanodu hazırlanmıştır. FTO alttaş üzerine elektrokimyasal olarak ERGO/ZnO deposisyonu gerçekleştirilmiş ve sonrasında da hazırlanan FTO-ERGO/ZnO elektrot SILAR metodu kullanılarak Bi₂S₃ kuantum parçacıklar ile modifiye edilmiştir. Güneş pili aygıtı üretilirken karşıt elektrot olarak CdS ve CdTe temelli güneş pilinde yüksek dönüşüm verimi gösteren Cu₂S karşıt elektrot kullanılmıştır. Daha sonra farklı konstrasyonlarda redoks elektrolitleri ile FTO-ERGO/ZnO/Bi₂S₃ temelli güneş pilleri tasarlanarak I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 150'nin ekinde yer alan tabloda görüldüğü gibi en yüksek dönüşüm verimini η : %0,32'lik bir değer ile 2 M Na₂S, 2 M S, 0,2 M KCl elektroliti ile hazırlanan güneş pili için gözlenmiştir.



Polisülfid	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
1 M Na ₂ S + 1 M S + 0,1 M KCl	1,07	0,44	0.32	0,15
2 M Na ₂ S + 2 M S + 0,2 M KCl	1,93	0,5	0,34	0,32
3 M Na ₂ S + 3 M S + 0,3 M KCl	1,35	0,46	0.35	0,29

Şekil 150. Farklı elektrolit konsantrasyonları ile hazırlanmış FTO-ERGO/ZnO/Bi₂S₃ temelli güneş pillerin I-V ölçümlerinin karşılaştırılması.

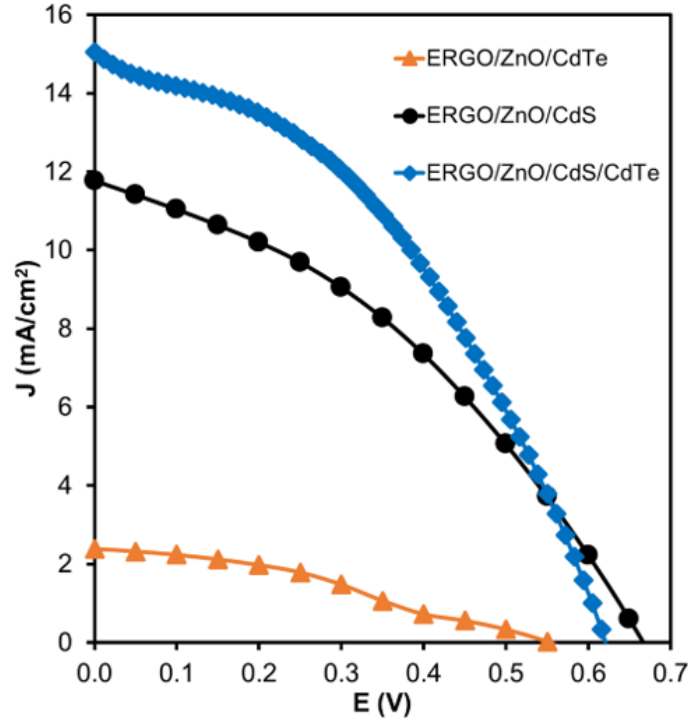
Şekil 151’de FTO-ERGO/ZnO/Bi₂S₃ temelli üretilen güneş pilin kuantum dönüşüm verimini hesaplamak için 300 nm-700 nm dalgaboyu aralığında alınan IPCE ölçümü incelendiğinde üretilen güneş pili yaklaşık %12’lik bir değer göstermiştir. Bi₂S₃ temelli üretilen güneş pilinin hem dönüşüm verimi hemde kuantum verimi diğer QD’lar ile üretilen güneş pillerine göre düşük performans göstermiştir.



Şekil 151. ERGO/ZnO/Bi₂S₃ temelli üretilmiş güneş pillinin IPCE karakterizasyonu.

ERGO/ZnO/CdS/CdTe Fotoanot Tabanlı Güneş Pili Üretimi ve Karakterizasyonu

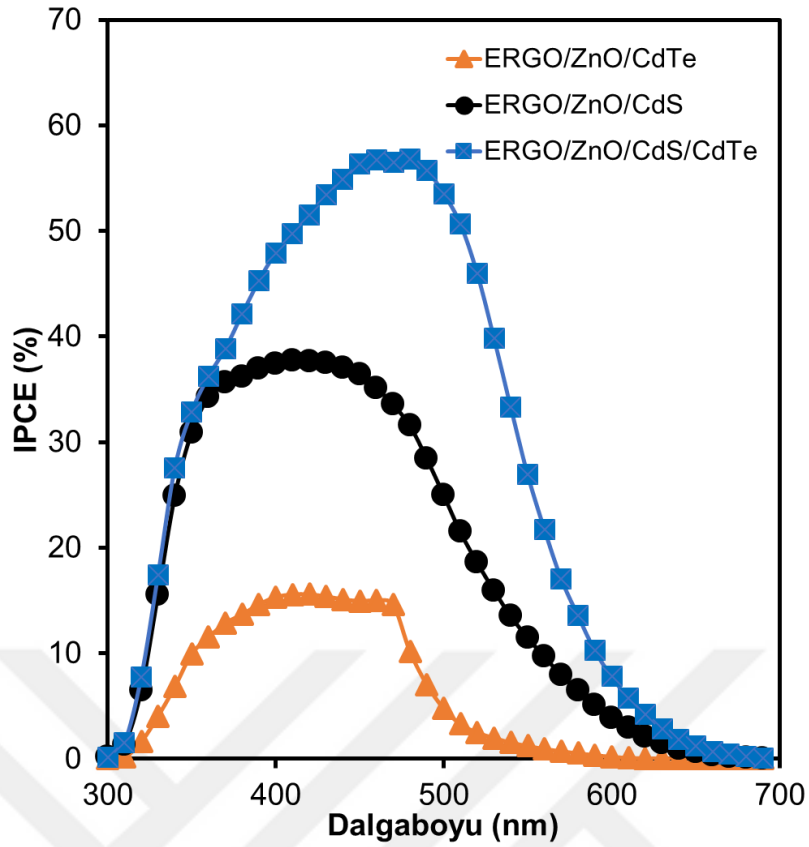
Fotoakım performanslarına göre optimize edilen şartlar altında SILAR yöntemi kullanılarak CdS/CdTe ikili kuantum parçacıkları ile modifiye edilen FTO-ERGO/ZnO nanokompozit elektrotların I-V ölçümleri şekil 152’de gösterilmiştir. Ayrıca ERGO/ZnO/CdS/CdTe temelli güneş pilinin I-V ölçümlerin sonuçlarını karşılaştırılması için tekli CdS ve CdTe tabanlı güneş pillerinin I-V sonuçlarında grafiğe eklenmiştir. FTO-ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanot elektrodu ile fabrikasyonu yapılan güneş pilinde yüksek dönüşüm verimi göstermeye yardımcı olan karşıt elektrot olarak Cu₂S ve redoks elektrolit olarakda 2 M Na₂S 2 M S ve 0.2 M KCl çözeltisi tercih edilmiştir. Şekil 152’de verilen tabloda tekli ve ikili kuantum parçacıkları ile duyarlaştırılmış olan güneş pillerinin I-V ölçüm değerlerinin karşılaştırılması verilmiştir. Elde edilen bu değerler göz önüne alındığında, FTO-ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanodu ile hazırlanan güneş pilinin Voc’si CdS tabanlı güneş piline göre düşük olsa da hem akımının (Jsc) hemde FF’nin arttığını bunun sonucunda ise dönüşüm veriminin (%3,93) diğer iki fotoanot elektroduna göre yüksek çıktığı açıkça görülmektedir.



Fotoanot Elektrotlar	J_{SC} (mA cm ⁻²)	V_{OC} (V)	FF	η (%)
ERGO/ZnO/CdTe	2,38	0,55	0,34	0,44
ERGO/ZnO/CdS	11,7	0,65	0,38	2,94
ERGO/ZnO/CdS/CdTe	15,1	0,62	0,42	3,93

Şekil 152. ERGO/ZnO/CdS, ERGO/ZnO/CdTe ve ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanotları ile üretilen güneş pillerinin I-V ölçümlerinin karşılaştırılması

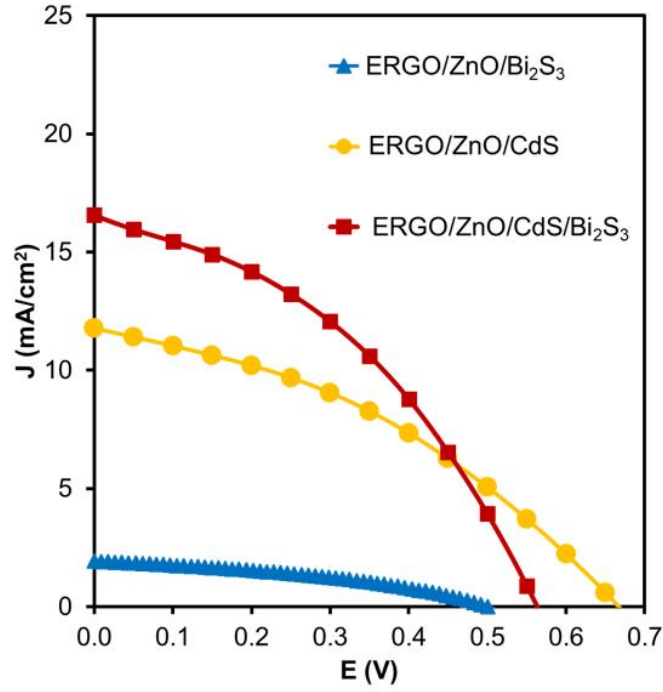
Şekil 153’de ERGO/ZnO/CdTe, ERGO/ZnO/CdS ve ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanot tabanlı elektrotlar ile hazırlanan güneş pillerinin kuantum dönüşüm verimi foton/akım verim dönüşüm oranı (IPCE) ölçümlerin karşılaştırılmasını göstermektedir. ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanot tabanlı güneş pilinin 300 ile 700 nm dalga boyu aralığında alınan spektrumu incelendiğinde, tekli QD’lar ile üretilen güneş pillerine göre yüksek kuantum verimi performansı göstermiştir. ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoat elektrodu ile üretilen güneş pilinin kuantum verimi %56,5 değerinde olup CdS temelli güneş pilinden yaklaşık %20 CdTe temelli güneş pilinden ise yaklaşık %41 daha yüksektir. Bu yüksek güç dönüşüm verimi ve kuantum verimi CdS ve CdTe arasındaki sinerjik etkinin iyi olduğunu ve görünür bölgedeki ışınların daha iyi bir şekilde hasat edebilme özelliğine sahip olduğunu göstergesidir.



Şekil 153. ERGO/ZnO/CdS, ERGO/ZnO/CdTe ve ERGO/ZnO/CdS/CdTe fotoanotları ile üretilen güneş pillerinin IPCE ölçümlerinin karşılaştırılması.

ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃ Fotoanot Tabanlı Güneş Pili Üretimi ve Karakterizasyonu

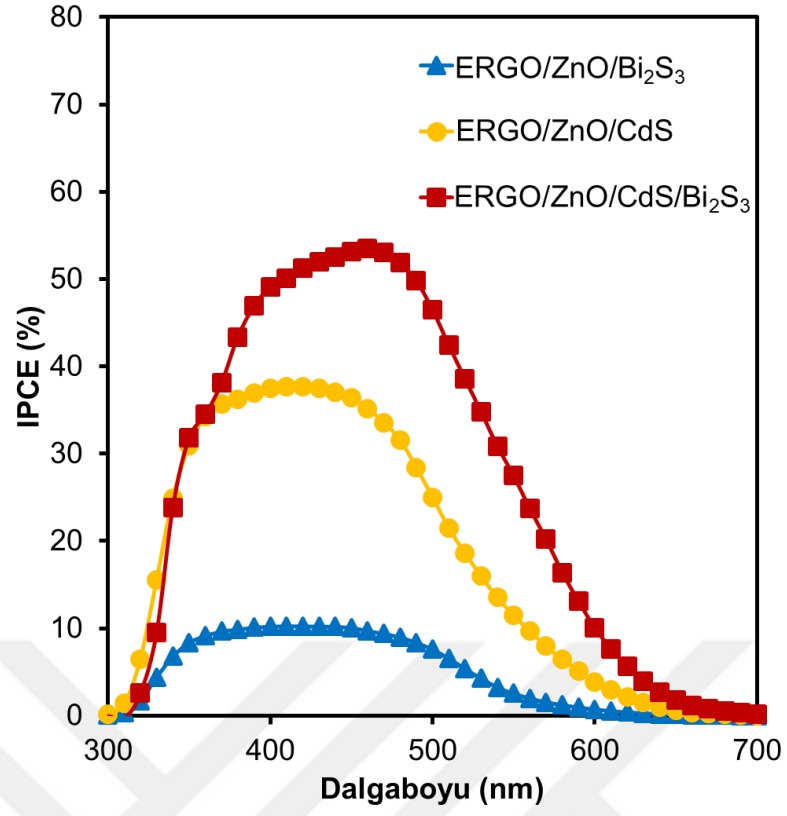
FTO üzerinde hazırlanan ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃ fotoanotlar, diğer güneş pillerinde yüksek performans gösteren Cu₂S karşıt elektrodu ve 2 M Na₂S 2 M S 0,2 M KCl elektroliti ile tasarlanmış güneş pillerinin güç dönüşüm verimleri ölçüldü. Elde edilen fotoakım I-V karakteristik eğrileri ve karşılık gelen fotovoltajik parametreler, sırasıyla Şekil 154'de ve tabloda gösterilmektedir. Şekil 154'de gösterildiği gibi, ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃ fotoanotlarla tasarlanmış QDSSC'lerin güç dönüşüm verimi diğer tekli QD'li tabanlı güneş pilleri ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde iyileştirilmiştir. SILAR yöntemi ile ERGO/ZnO üzerine tabakalı halde dekore edilen CdS/Bi₂S₃ güç dönüşüm verimi maksimum %3,71 değerine ulaştı. Aynı zamanda, kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}), açık devre voltajı (V_{OC}) ve doldurma faktörü (FF) de sırasıyla 16,57 mA cm⁻², 0,55 V ve 0,371 maksimum değerlerine ulaştı. Değerlerdeki bu artış yapıya ERGO/ZnO/CdS yapısına Bi₂S₃ girdikten sonra fotoanodun güneş ışığını daha fazla hasat edilmesine atfedilir.



Fotoanotlar	J_{SC} (mA.cm ⁻²):	V_{OC} (V):	FF:	η (%):
ERGO/ZnO/Bi ₂ S ₃	1,93	0,5	0,34	0,32
ERGO/ZnO/CdS	11,77	0,65	0,38	2,94
ERGO/ZnO/CdS/Bi ₂ S ₃	16,57	0,55	0,41	3,71

Şekil 154. ERGO/ZnO/Bi₂S₃, ERGO/ZnO/CdS ve ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃ fotoanotları ile üretilen güneş pillerinin I-V ölçümlerinin karşılaştırılması

Hazırlanan ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃ tabanlı güneş pilinin fotovoltaiik performansını daha fazla analiz etmek için olay fotoelektron dönüşüm verimliliği (IPCE) ölçümleri yapıldı ve sonuçlar Şekil 155'de gösterilmektedir. ERGO/ZnO/CdS/Bi₂S₃ ile üretilen güneş pili diğer ile karşılaştırıldığında, 300-700 nm'de IPCE'si önemli ölçüde artmıştır (IPCE: %53,5). CdS/Bi₂S₃ ikili duyarlaştırıcı QD'ler ERGO/ZnO nanokompozit yapısına eklendikten sonra uyarılma sonucu Schottky bariyerinin Quasi Fermi seviyesi arasındaki potansiyel farkı ayarlayarak cihazdaki elektron transferinin artmasına yol açmasına atfedilebilir (Peter *et al.* 2019).



Şekil 155. ERGO/ZnO/Bi₂S₃ temelli üretilmiş güneş pillinin IPCE ölçümü.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında ERGO/ZnO nanokompoziti, basit, hızlı, ekonomik ve çevre dostu elektrokimyasal yöntem kullanılarak farklı potansiyel, depozisyon sürelerinde ve tavlama sıcaklıklarında hazırlandı. Optimizasyon çalışmaları sonucu sentezlenen nanokompozit elektrotların yapay güneş ışığı altında fotoakım yoğunlukları kıyaslanarak en iyi şartlar belirlendi. Yapılan çalışmalar sonucunda ERGO/ZnO nanokompoziti sentezi, Zn^{2+} iyonlarının ve GO solisyonunun bulunduğu aynı kap içersinde ve eşzamanlı depozisyonu için en iyi potansiyel -1,1 V olarak belirlenirken depozisyon süresi olarak da 45 dakika olarak belirlendi. ITO ve FTO üzerine elektro-depozit edilen nanokompozit 400 °C' de tavlansak saf kristal ZnO yapıları elde edildi. Substrat üzerinde büyütülen ERGO/ZnO nanokompoziti yapısal (XRD, XPS, EDS, Raman), morfolojik (FESEM), optiksel (UV-Vıs) ve fotoelektrokimyasal (EİS ve Fotoakım ölçümü) teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

ITO ve FTO substrat üzerinde sentezlenen ERGO/ZnO nanokompozitler üzerine bileşik yarıiletken QD'lar (CdS, CdTe, Bi_2S_3 , CdS/CdTe ve CdS/ Bi_2S_3) ile modifiye edildi. Bu QD'lerin modifikasyonu için, ERGO/ZnO nanokompozit depozisyonunda kullandığımız elektrokimyasal ko-depozisyon yöntemine ek olarak SILAR ve Atomik Tabaka Depozisyon (ALD) ile İyonik Tabaka Adsorpsiyon ve Reaksiyon (ILAR) yöntemlerinin birleşiminden oluşan (ALD-ILAR) gibi farklı yöntemlerden yararlanılmıştır. ERGO/ZnO nanokompozit filmlerinin SILAR, elektrokimyasal ko-depozisyon ve ALD-ILAR yöntemleri kullanılarak CdS, CdTe, Bi_2S_3 , CdS/CdTe ve CdS/ Bi_2S_3 ile modifikasyonu için optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. QD'ların yapısında bulunan Cd^{2+} , Bi^{3+} katyon ve S^{2-} ve Te^{2-} anyonların depozisyon potansiyeli, süre ve çevrim sayısı gibi değişkenlerin fotoakım performansları üzerine etkileri incelendi. Bu yöntemlerle hazırlanan ERGO/ZnO/QD fotoanot elektrotlarının yapay güneş ışığı altında kaydedilen fotoakım yoğunlukları karşılaştırılarak QDSSC'deki verimini iyileştiren en iyi yöntem belirlendi. Farklı yöntemler ile ERGO/ZnO nanokompozit üzerine modifiye edilen CdS, CdTe, Bi_2S_3 , CdS/CdTe ve CdS/ Bi_2S_3 QD'lerin yapay güneş ışığı altında fotoakım performansları karşılaştırıldı ve en yüksek fotoakım yoğunlukları SILAR yönteminde gözlemlendi. Bu optimizasyon şartları altında sentezlenen fotoanotların XRD, XPS, EDS, EIS, SEM, UV-VIS ve PL teknikleri ile yapısal, morfolojik, optiksel ve fotoelektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirildi. Bu karakterizasyon sonuçlarına göre elektrokimyasal olarak depozit edilen ERGO/ZnO nanokompozit üzerine SILAR yöntemi kullanarak QD'lerin başarılı bir şekilde dekore edildiği gözlemlendi.

Kuantum parçacık duyarlı güneş pillerinin (QDSSC) verimlerinin artırılması amacıyla farklı elektrolitler (S^{2-}/S_n^{2-} ve I^-/I^{3-}), farklı elektrolit konsantrasyonları, farklı destek elektrotlileri ve farklı karşıt elektrotlar (Cu_2S ve Pt) kullanarak ERGO/ ZnO /QD fotoanotlar ile güneş pili tasarımı gerçekleştirildi. Üretilen bu güneş pillerinin dönüşüm verimini gözlemek için I-V ve kuantum verimini gözlemek için ise IPCE karakterizasyonları gerçekleştirildi. Yapılan optimizasyon çalışmalarında en yüksek dönüşüm verimi Cu_2S karşıt elektrotları ile hazırlanan güneş pillerinde gözlemlendi. Redoks dönüşümünü sağlamak için S^{2-}/S_n^{2-} ve I^-/I^{3-} iyonlarını ihtiva eden elektrolitleri ile güneş pilleri tasarlandı. Hazırlanan güneş pillerinin I-V ölçüm sonuçları karşılaştırıldığında polisülfid (Na_2S , S) elektroliti ile hazırlanan güneş pilleri daha yüksek dönüşüm verimi göstermiştir. Güneş pillerinin dönüşüm verimini arttırmak için yapılan bir diğer optimizasyon çalışmada polisülfid çözeltisi içersine KCl , $NaOH$ ve Na_2SO_4 gibi farklı destek elektrolitleri ekleyerek güneş pilleri tasarlandı. Hazırlanan güneş pillerinin I-V ölçümleri kıyaslandığında KCl destek elektroliti eklenerek üretilen güneş pilinde yüksek dönüşüm verimi gözlemlendi. Son olarak redoks elektroliti farklı konsantrasyonlarda hazırlanarak güneş pilleri tasarlandı. Farklı konsantrasyonlarda üretilen güneş pillerinin dönüşüm verimleri kıyaslandığında, ERGO/ ZnO / CdS , ERGO/ ZnO / Bi_2S_3 , ERGO/ ZnO / CdS / $CdTe$ ve ERGO/ ZnO / CdS / Bi_2S_3 fotoanotları ile hazırlanan güneş pili için en iyi polisülfid konsantrasyonu $2M Na_2S + 2M S + 0,2 M KCl$ iken ERGO/ ZnO / $CdTe$ fotoanodu için $1M Na_2S + 1M S + 0,1M KCl$ olarak belirlendi. I-V ölçüm sonuçlarına göre en yüksek dönüşüm verimleri %3,93, %3,71 ve %2,94 ile sırası ile ERGO/ ZnO / CdS / $CdTe$, ERGO/ ZnO / CdS / Bi_2S_3 ve ERGO/ ZnO / CdS fotoanotları ile hazırlanan güneş pillerinde elde edildi. Bunun yanında $CdTe$ ve Bi_2S_3 QD'ları üretilen güneş pillerinin performansları genel olarak düşüktür. Bunun temel sebeplerinden bir tanesi bu her iki QD içinde güneş enerjisi hasadı için uygun bant aralığı değerlerine sahip olmamaları gösterilebilir. İlerdeki dönemlerde aslında literatürde de kullanıldığı haliyle bu QD'lar güneş enerjisi hasadını artırabilmek için ikili ve üçlü tabakalı güneş pillerinin tasarlanmasının gerçekleştirilmesi planlanmaktadır. Bunun ilk örneği olarak CdS / $CdTe$ ve CdS / Bi_2S_3 QD'leri ile ürettiğimiz güneş pillerinin tekli kuantum parçacıkları ile hazırlanan güneş pillerine göre yüksek dönüşüm verimi göstermiştir. Bu tez kapsamında sentezlenen elektrotların yüksek fotokatalitik özelliklerinden dolayı güneş pilli uygulamasının yanı sıra fotoelektrokimyasal sensörlerde, süperkapasitör, OER, Hidrojen üretimi gibi çalışmalarda da kullanılabileceği ön görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Alanyalıoğlu, M., Bayrakçeken, F., Demir, Ü., 2009. "Preparation of PbS thin films: A new electrochemical route for underpotential deposition", *Electrochimica Acta*, 54, 6554–6559.
- Babar, F., Mehmood, U., Asghar, H., Mehdi, M.H., Khan, A.U.H., Khalid, H., Huda, N. ul, Fatima, Z., 2020. "Nanostructured photoanode materials and their deposition methods for efficient and economical third generation dye-sensitized solar cells", *A comprehensive review. Renewable and Sustainable Energy Reviews* 129, 109919.
- Bai, H., Li, C., Wang, X., Shi, G., 2011. "On the Gelation of Graphene Oxide". *J. Phys. Chem. C* 115, 5545–5551.
- Baskoutas, S., Terzis, A.F., 2006. "Size-dependent band gap of colloidal quantum dots". *Journal of Applied Physics* 99, 013708.
- Bhambhani, P., 2018. "Quantum Dot-sensitized Solar Cells", *A Review. Bulletin EEI* 7, 42–54.
- Bonaccorso, F., Colombo, L., Yu, G., Stoller, M., Tozzini, V., Ferrari, A.C., Ruoff, R.S., Pellegrini, V., 2015. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. *Science* 347, 1246501.
- Beard, M.C., Luther, J.M., Nozik, A.J., 2014. "The promise and challenge of nanostructured solar cells", *Nature Nanotechnology*, 9, 951–954.
- Bera, S., Ghosh, S., & Basu, R. N., 2018. " Fabrication of Bi₂S₃/ZnO heterostructures: an excellent photocatalyst for visible-light-driven hydrogen generation and photoelectrochemical properties". *New J. Chem.*, 42, 541-554.
- Bonnet, D., and Rabenhorst, H., 1971. *Proceedings International Conference on the Physics and Chemistry of Semiconductor Heterojunctions*, edited by G. Szigeti, 1, 119.
- Chapin, D.M., Fuller, C.S., Pearson, G.L., 1954. "A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power" 3.
- Chen, Y., Bagnall, D.M., Koh, H., Park, K., Hiraga, K., Zhu, Z., Yao, T., 1998. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c -plane sapphire: Growth and characterization. *Journal of Applied Physics* 84, 3912–3918.
- Chen, D., Tang, L., Li, J., 2010. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chem. Soc.*
- Chen, S., Paulose, M., Ruan, C., Mor, G.K., Varghese, O.K., Kouzoudis, D., Grimes, C.A., 2006. "Electrochemically synthesized CdS nanoparticle-modified TiO₂ nanotube-array photoelectrodes: Preparation, characterization, and application to photoelectrochemical cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 177, 177-184.
- Choi, J.Y., Han, Y.W., Jeon, S.J., Ko, E.J., Moon, D.K., 2019. Introduction of co-additives to form well dispersed photoactive layer to improve performance and stability of organic solar cells. *Solar Energy* 185, 1–12.
- Chowdhury, T.H., Islam, A., Mahmud Hasan, A.K., Terdi, M.A.M., Arunakumari, M., Prakash Singh, S., Alam, Md.K., Bedja, I.M., Hafidz Ruslan, M., Sopian, K., Amin, N., Akhtaruzzaman, Md., 2016. Prospects of Graphene as a Potential Carrier-Transport Material in Third-Generation Solar Cells. *The Chemical Record* 16, 614–632.
- Chu T.L. and Chu S.S., 1992."High Efficiency Thin Film CdS/CdTe Solar Cells", *International Journal of Solar Energy*, 12, 1-4.

- Compaan, A.D., Gupta, A., Lee, S., Wang, S., Drayton, J., 2004. High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells. *Solar Energy* 77, 815–822.
- Compton, O.C., Nguyen, S.T., 2010. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small* 6, 711–723.
- Conibeer, G., 2007. "Third-generation photovoltaics", *Materials Today*, 10, 42–50.
- Dehghan, S., Tahergorabi, M., Norzaee, S., Boorboor, E., Firooz M. H., Shahamat, Y. D., 2020. "Preparation and photocatalytic performance of reduced graphene oxide/ ZnO nanocatalyst for degradation of metalaxyl from aqueous solution: effect of operational parameters, mineralisation and toxicity bioassay" *ACS Omega*, 4, 6, 10252–10262.
- Doğan, H.Ö., Ekinci, D., Demir, Ü., 2013. "Atomic scale imaging and spectroscopic characterization of electrochemically reduced graphene oxide", *Surface Science*. 611, 54–59.
- Domínguez, R., Carrión, M., Oggioni, G., 2020. Planning and operating a renewable dominated European power system under uncertainty. *Applied Energy* 258, 113989.
- Du, J., Du, Z., Hu, J.-S., Pan, Z., Shen, Q., Sun, J., Long, D., Dong, H., Sun, L., Zhong, X., Wan, L.-J., 2016. Zn–Cu–In–Se Quantum Dot Solar Cells with a Certified Power Conversion Efficiency of 11.6%. *J. Am. Chem. Soc.* 138, 4201–4209.
- Duffy, N.W., Peter, L.M., Wang, R.L., Lane, D.W., Rogers, K.D., 2000. Electrodeposition and characterisation of CdTe films for solar cell applications. *Electrochimica Acta* 45, 3355–3365.
- Echendu, O. K. and Dharmadasa I. M., 2015. "Graded-Bandgap Solar Cells Using All-Electrodeposited ZnS, CdS and CdTe Thin-Films", *Energies*, 8, 4416–4435.
- Ellmer, K., 2000. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33, R17–R32.
- Emin, S., Singh, S.P., Han, L., Satoh, N., Islam, A., 2011. "Colloidal quantum dot solar cells", *Solar Energy* 85, 1264–1282.
- Eskandari, P., Kazemi, F., Zand, Z., 2014. "Photocatalytic reduction of aromatic nitro compounds using CdS nanostructure under blue LED irradiation". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 274, 7–12.
- Erdoğan, İ.Y., Demir, Ü., 2011. "Orientation-controlled synthesis and characterization of Bi₂Te₃ nanofilms, and nanowires via electrochemical co-deposition", *Electrochimica Acta* 56, 2385–2393.
- Erdoğan, İ.Y., Demir, Ü., 2010. "One-step electrochemical preparation of the ternary (Bi_xSb_{1-x})₂Te₃ thin films on Au(111): Composition-dependent growth and characterization studies", *Electrochimica Acta*, 55, 6402–6407.
- Erdoğan, İ.Y., Demir, Ü., 2009. "Synthesis and characterization of Sb₂Te₃ nanofilms via electrochemical co-deposition method", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 633, 253–258.
- Erdoğan, İ.Y., Öznülüer, T., Bülbül, F., Demir, Ü., 2009. "Characterization of size-quantized PbTe thin films synthesized by an electrochemical co-deposition method", *Thin Solid Films*, 517, 5419–5424.
- EUROSTAT, 2020. https://ec.europa.eu/eurostat/statisticsexplained/index.php?title=Electrical_capacity_for_wind_and_solar_photovoltaic_power_-_statistics

- EUROSTAT, 2021. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Renewable_energy_statistics
- Ge, Z.-H., Zhang, B.-P., Yu, Z.-X., Jiang, B.-B., 2012. Controllable synthesis: Bi₂S₃ nanostructure powders and highly textured polycrystals. *CrystEngComm* 14, 2283.
- Gessert, T.A., Wei, S.-H., Ma, J., Albin, D.S., Dhere, R.G., Duenow, J.N., Kuciauskas, D., Kanevce, A., Barnes, T.M., Burst, J.M., Rance, W.L., Reese, M.O., Moutinho, H.R., 2013. Research strategies toward improving thin-film CdTe photovoltaic devices beyond 20% conversion efficiency. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 119, 149–155.
- Ghoreishi, F.S., Ahmadi, V., Samadpour, M., 2013. Synthesis and Characterization of Graphene-ZnO Nanocomposite and its Application in Photovoltaic Cells 7.
- Glover, A.J., Cai, M., Overdeep, K.R., Kranbuehl, D.E., Schniepp, H.C., 2011. In Situ Reduction of Graphene Oxide in Polymers. *Macromolecules* 44, 9821–9829.
- Gorer, S., Hodes, G., 1994. Quantum size effects in the study of chemical solution deposition mechanisms of semiconductor films. *J. Phys. Chem.* 98, 5338–5346.
- Grätzel, M., 2003. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4, 145–153.
- Grätzel, M., 2001. "Sol-gel processed TiO₂ films for photovoltaic applications", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 22, 7–13.
- Goswami, N., Sharma, D. K., 2010. "Structural and optical properties of unannealed and annealed ZnO nanoparticles prepared by a chemical precipitation technique", *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 42, 5, 1675-1682.
- Guo, H.L., Wang, X.F., Qian, O.Y., Wang, F.B. and Xia, X.H., 2009. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano*, 3, 2653.
- Guo, R., Zhu, G., Gao, Y., Li, B., Gou, J., Cheng, X., 2019. Synthesis of 3D Bi₂S₃/TiO₂ NTAs photocatalytic system and its high visible light driven photocatalytic performance for organic compound degradation. *Separation and Purification*.
- Günes, S., Neugebauer, H., Sariciftci, N.S., 2007. "Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells". *Chemical reviews*, 107, 1324–1338.
- Gür E. P., 2017. ZnO/ERGO/ITO Nanokompozit Elektrotların Elektrokimyasal Olarak Hazırlanması Ve Karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi.
- Gurusamy, S., Kulanthaisamy, M.R., Hari, D.G., Veleeswaran, A., Thulasinathan, B., Muthuramalingam, J.B., Balasubramani, R., Chang, S.W., Arasu, M.V., Al-Dhabi, N.A., Selvaraj, A., Alagarsamy, A., 2019. "Environmental friendly synthesis of TiO₂-ZnO nanocomposite catalyst and silver nanomaterials for the enhanced production of biodiesel from *Ulva lactuca* seaweed and potential antimicrobial properties against the microbial pathogens", *Journal Photochemical Photobiology B*, 193, 118–130.
- Han, W., Ren, L., Qi, X., Liu, Y., Wei, X., Huang, Z., Zhong, J., 2014. Synthesis of CdS/ZnO/Graphene Composite with High-Efficiency Photoelectrochemical Activities. under Solar Radiation. *Appl. Surf. Sci.* 299, 12–18.
- Hao, L. X., Chen, G., Guang Y. G., Zhou, Y. S., Han, Z. H., Liu, Y., 2014. " Sonochemistry synthesis of Bi₂S₃/CdS heterostructure with enhanced performance for photocatalytic hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*. 39, 26,14479-14486.

- He, Z., Zhao, G., Weng, W., Du, P., Shen, G., Han, G., 2005. The difference between the transverse and in-plane resistivity of vacuum evaporated cadmium sulfide (CdS) thin films. *Vacuum*, 79, 14-18.
- Huang, H.-B., Wang, Y., Cai, F.-Y., Jiao, W.-B., Zhang, N., Liu, C., Cao, H.-L., Lü, J., 2017. Photodegradation of Rhodamine B over Biomass-Derived Activated Carbon Supported CdS Nanomaterials under Visible Irradiation. *Front. Chem.* 5, 123.
- Huang, L., Wei, Z.L., Zhang, F.M., Wu, X.S., 2015. Electronic and optical properties of CdS films deposited by evaporation. *Journal of Alloys and Compounds*, 648, 591-594.
- Hodes, G., 2012. Photoelectrochemical Cell Measurements: Getting the Basics Right. *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 1208–1213.
- Hu, C., Lu, T., Chen, F., Zhang, R., 2013. A brief review of graphene–metal oxide composites synthesis and applications in photocatalysis. *Journal of the Chinese Advanced Materials Society* 1, 21–39.
- Hwang, I., Yong, K., 2015. Counter Electrodes for Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *CHEMELECTROCHEM* 2, 634–653.
- Ibrahim, S.G., Ubale, A.U., 2014. Structural, electrical and optical properties of nanostructured Cd_{1-x}FexS thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique. *Journal of Molecular Structure*, 1076, 291-298.
- Irannejad, A., Janghorban, K., Tan, O.K., Huang, H., Lim, C.K., Tan, P.Y., Fang, X., Chua, C.S., Maleksaeedi, S., Hejazi, S.M.H., Shahjamali, M.M., Ghaffari, M., 2011. Effect of the TiO₂ shell thickness on the dye-sensitized solar cells with ZnO–TiO₂ core–shell nanorod electrodes. *Electrochimica Acta* 58, 19–24.
- IRENA, 2018. <https://www.irena.org/publications/2018/mar/renewable-capacity-statistics-2018>.
- Jaegermann, W., Klein, A., Mayer, T., 2009. Interface Engineering of Inorganic Thin-Film Solar Cells - Materials-Science Challenges for Advanced Physical Concepts. *Adv. Mater.* 21, 4196–4206.
- Jäger-Waldau, A., 2020. "Snapshot of Photovoltaics—February 2020", *Energies*, 13(4), 930.
- Jana, A., Hazra, P., Hazra, M., Datta, J., 2016. Sequential electro-deposition of Bi₂S₃/CdS films as co-sensitizer photoanodes for liquid junction solar cell. *Materials Chemistry and Physics* 183, 173–180.
- Jana, A., Scheer, E., Polarz, S., 2017. Synthesis of graphene–transition metal oxide hybrid nanoparticles and their application in various fields. *Beilstein J. Nanotechnol.* 8, 688–714.
- Jang, H.-S., Yun, J.-M., Kim, D.-Y., Park, D.-W., Na, S.-I., Kim, S.-S., 2012. Moderately reduced graphene oxide as transparent counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta* 81, 301–307.
- Jiang, L.-C., Zhang, W.-D., 2009. "Electrodeposition of TiO₂ Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotube Arrays for Hydrogen Peroxide Sensing", *Electroanalysis* 21, 988–993.
- Jun, H.K., Careem, M.A., Arof, A.K., 2013. "Quantum dot-sensitized solar cells—perspective and recent developments: A review of Cd chalcogenide quantum dots as sensitizers", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 148–167.

- Kalyanasundaram K., 2010, "Photochemical and photoelectrochemical approaches to energy conversion", İçinde: Kalyanasundaram K., (Ed.), "Dye-sensitized Solar Cells", CRC press.
- Kamat, P.V., 2008. "Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters", Journal Physics Chemical C, 112, 18737–18753.
- Kamat, P.V., 2007. "Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion", Journal Physics Chemical C 111, 2834–2860.
- Kamat, P.V., 2013. Quantum Dot Solar Cells. The Next Big Thing in Photovoltaics. J. Phys. Chem. Lett. 4, 908–918.
- Kamaja, C.K., Devarapalli, R.R., Dave, Y., Debgupta, J., Shelke, M.V., 2016. Synthesis of novel Cu₂S nanohusks as high performance counter electrode for CdS/CdSe sensitized solar cell. Journal of Power Sources 315, 277–283.
- Kang, Y.-H.; Choi, C.-G.; Kim, Y.-S. 2009. Kim, J.-K. Influence of Seed Layers on the Vertical Growth of ZnO Nanowires. Mater. Lett., 63 (8), 679–682.
- Kang, W., Jimeng, X., Xitao W., 2016. "The effects of ZnO morphology on photocatalytic efficiency of ZnO/RGO nanocomposites", Applied Surface Science, 360, 270-275
- Kanmani, S.S., Ramachandran, K., 2012. "Synthesis and characterization of TiO₂/ZnO core/shell nanomaterials for solar cell applications", Renewable Energy, 43, 149–156.
- Karam, C., Guerra-Núñez, C., Habchi, R., Herro, Z., Abboud, N., Khoury, A., Tingry, S., Miele, P., Utke, I., Bechelany, M., 2017. "Urchin-inspired ZnO-TiO₂ core-shell as building blocks for dye sensitized solar cells", Materials Desing, 126, 314–321.
- Kartopua, G., Turkay, D., Ozcan, C., Hadibrata, W., Aurang, P., Yerci, S., Unalan, H.E., Barrioz, V., Qu, Y., Boweng, L., Gürlek, A.K., Maiello, P., Turan, R., Irvine, S.J.C., 2018. " Photovoltaic performance of CdS/CdTe junctions on ZnO nanorod arrays". Solar Energy Materials and Solar Cells. 176, 100-108.
- Khare, A., 2010. Effects of copper concentration on electro-optical and structural properties of chemically deposited nanosized (Zn–Cd)S:Cu films. Journal of Luminescence 130, 1268–1274.
- Kim, D., Park, Y., Kim, M., Choi, Y., Park, Y.S., Lee, J., 2015. Optical and structural properties of sputtered CdS films for thin film solar cell applications. Materials Research Bulletin, 69, 78-83.
- Kundu, M., Khosravi, A.A., Kulkarni, S.K., Singh, P., n.d. 1997. "Synthesis and study of organically capped ultra small clusters of cadmium sulphide". Journal Of Materials Science, 32, 245-258.
- Kumar, A., Kumar Goyal, A., Gupta, U., Tanya, Gupta, N., Chaujar, R., 2020. Increased efficiency of 23% for CIGS solar cell by using ITO as front contact. Materials Today: Proceedings 28, 361–365.
- Kumarasinghe, P.K.K., Dissanayake, A., Pemasiri, B.M.K., Dassanayake, B.S., 2017. Effect of post deposition heat treatment on microstructure parameters, optical constants and composition of thermally evaporated CdTe thin films. Materials Science in Semiconductor Processing 58, 51–60.
- Langsdorf S., 2011. "EU Energy Policy: from the ECSC to the Energy Roadmap 2050". Green European Foundation: Brussels, Belgium.

- Law, M., Greene, L.E., Radenovic, A., Kuykendall, T., Liphardt, J., Yang, P., 2006. "ZnO–Al₂O₃ and ZnO–TiO₂ Core–Shell Nanowire Dye-Sensitized Solar Cells", *Journal Physics Chemical B*, 110, 22652–22663.
- Lee, S.Y., Kang, D., Jeong, S., Do, H.T., Kim, J.H., 2020. "Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye by TiO₂ and Gold Nanoparticles Supported on a Floating Porous Polydimethylsiloxane Sponge under Ultraviolet and Visible Light Irradiation", *ACS Omega* 5, 4233–4241.
- Leone, S. 2011 "\$4.5 Billion in loans to support three first solar projects," *Renewable Energy World*, 2011, <http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/article/2011/07/4-5-in-loans-to-support-three-first-solar-projects>.
- Leschkies, K.S., Divakar, R., Basu, J., Enache-Pommer, E., Boercker, J.E., Carter, C.B., Kortshagen, U.R., Norris, D.J., Aydil, E.S., 2007. "Photosensitization of ZnO Nanowires with CdSe Quantum Dots for Photovoltaic Devices", *Nano Letter*, 7, 1793–1798.
- Li, X., Zhong, L., Liu, R., Wei, X., Li, J., 2019. "A molecularly imprinted photoelectrochemical sensor based on the use of Bi₂S₃ for sensitive determination of dioctyl phthalate". *Microchim Acta* 186, 688.
- Li, L., Yang, X., Gao, J., Tian, H., Zhao, J., Hagfeldt, A., Sun, L., 2011. Highly Efficient CdS Quantum Dot-Sensitized Solar Cells Based on a Modified Polysulfide Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 8458–8460.
- Liu, J., Lianga X., Wang, Y., Wang, B., Zhanga, T., Yi F., 2019. "Preparation of CdS nanorods on silicon nanopillars surface by hydrothermal method". *Materials Research Bulletin*, 120, 110591.
- Liu, Z. Q., Xie, X. H., Xu, Q. Z., Guo, S. H., Chen, L. B., Su, Y. Z., 2013. " Electrochemical synthesis of ZnO/CdTe core-shell nanotube arrays for enhanced photoelectrochemical properties". *Electrochimica Acta*, 98, 268-273.
- Liu, S., Zhong, W., Liu, Y., Xiang, J., 2018. " An Analysis of Dynamic Instability on TC-Like Vortex Using the Regularization-Based Eigenmode Linear Superposition Method. *Atmosphere*. 9, 26.
- Liu, H., Aberle, A.G., Buonassisi, T., Peters, I.M., 2016. On the methodology of energy yield assessment for one-Sun tandem solar cells. *Solar Energy* 135, 598–604.
- Liu, J., Guo, C., Li, C.M., Li, Y., Chi, Q., Huang, X., Liao, L., Yu, T., 2009. Carbon-decorated ZnO nanowire array: A novel platform for direct electrochemistry of enzymes and biosensing applications. *Electrochemistry Communications* 11, 202–205.
- Lv, P., Fu, W., Yang, H., Sun, H., Chen, Y., Ma, J., Zhou, X., Tian, L., Zhang, W., Li, M., Yao, H., Wu, D., 2013. "Simple synthesis method of Bi₂S₃/CdS quantum dots cosensitized TiO₂ nanotubes array with enhanced photoelectrochemical and photocatalytic activity", *CrystrEngComm*, 15, 7548-7555.
- Mahdi Rheima, A., Hadi Hussain, D., Jawad Abed, H., 2020. "Fabrication of a new photo-sensitized solar cell using TiO₂/ZnO Nanocomposite synthesized via a modified sol-gel Technique", *IOP Conf. Ser. Materials Science Engergy*, 928, 052036.
- Mahmood, K., Sarwar, S., Mehran, M.T., 2017. Current status of electron transport layers in perovskite solar cells: materials and properties. *RSC Adv.* 7, 17044–17062.
- Mane, R.S., Sankapal, B.R., Lokhande, C.D., 1999. Photoelectrochemical cells based on chemically deposited nanocrystalline Bi₂S₃ thin films. *Materials Chemistry and Physics* 8.

- Majumder, T., Dhara, S., Chakraborty, P., Debnath, K., Mondal, S. P., 2018. "Advantages of ZnO nanotaper photoanodes in photoelectrochemical cells and graphene quantum dot sensitized solar cell applications", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 813, 92-101.
- Malard, L.M., Pimenta, M.A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., 2009. Raman Spectroscopy in Graphene. *Phys. Rep.* 473 (5–6), 51–87.
- Mangolini, L., Thimsen, E., Kortshagen, U., 2005. High-Yield Plasma Synthesis of Luminescent Silicon Nanocrystals. *Nano Lett.* 5, 655–659.
- Maijenburg, A.W., Rodijk, E.J.B., Maas, M.G., ten Elshof, J.E., 2014. "Preparation and Use of Photocatalytically Active Segmented Ag|ZnO and Coaxial TiO₂-Ag Nanowires Made by Templated Electrodeposition", *Journal of Visualized Experiments*, 87, 10-13 51547.
- Mao, J., Zhou, T., Zheng, Y., Gao, H., Liu, H. K., Guo, Z., 2018. Two-dimensional nanostructures for sodium-ion battery anodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 3284-3303.
- Mattoussi, H., Mauro, J.M., Goldman, E.R., Anderson, G.P., Sundar, V.C., Mikulec, F.V., Bawendi, M.G., 2000. Self-Assembly of CdSe–ZnS Quantum Dot Bioconjugates Using an Engineered Recombinant Protein. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 12142–12150.
- Medles, M., Benramdane, N., Bouzidi, A., Nakrela, A., Tabet-Derraz, H., Kebbab, Z., Mathieu, C., Khelifa, B., Desfeux, R., 2006. Optical and electrical properties of Bi₂S₃ films deposited by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 497, 58–64.
- Mendhe, A.C., Majumder, S., Pawar, S.M., Sankapal, B.R., 2021. Facile Bi₂S₃ nanoparticles on CdS nanowires surface: Core-shell nanostructured design towards solar cell application. *Surfaces and Interfaces* 27, 101457.
- Miao, S., Cho, Y., 2021. Toward Green Optoelectronics: Environmental-Friendly Colloidal Quantum Dots Photodetectors. *Front. Energy Res.* 9, 666534.
- Mohammad S., (2019), "Renewable Energy Review: Barriers To Renewable Energy In Developing Countries", Yüksek Lisans Tezi, Boğaziçi Üniversitesi.
- Mooney, J.B., Radding, S.B., 1982. Spray Pyrolysis Processing. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 12, 81–101.
- Mora-Seró, I., Giménez, S., Fabregat-Santiago, F., Gómez, R., Shen, Q., Toyoda, T., Bisquert, J., 2009. "Recombination in Quantum Dot Sensitized Solar Cells", *Accounts Chemical Research*, 42, 1848–1857.
- Moreels, I., Lambert, K., Smeets, D., De Muynck, D., Nollet, T., Martins, J.C., Vanhaecke, F., Vantomme, A., Delerue, C., Allan, G., Hens, Z., 2009. Size-Dependent Optical Properties of Colloidal PbS Quantum Dots. *ACS Nano* 3, 3023–3030.
- Nişancı, F.B., Demir, Ü., 2012. "Size-Controlled Electrochemical Growth of PbS Nanostructures into Electrochemically Patterned Self-Assembled Monolayers", *Langmuir* 28, 8571–8578.
- Nişancı, F.B., Öznülüer, T., Demir, Ü., 2013. "Photoelectrochemical properties of nanostructured ZnO prepared by controlled electrochemical underpotential deposition", *Electrochimica Acta* 108, 281–287.
- Nozik, A.J., 2010. Nanoscience and Nanostructures for Photovoltaics and Solar Fuels. *Nano Lett.* 10, 2735–2741.
- NREL, 2021. <https://www.nrel.gov/docs/fy21osti/77324.pdf>
- Ohtomo, A., Tsukazaki, A., 2005. Pulsed laser deposition of thin films and superlattices based on ZnO. *Semicond. Sci. Technol.* 20, S1–S12.

- Özgür, Ü., Alivov, Ya.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., Morkoç, H., 2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics* 98, 041301.
- Öznülür, T., Demir, Ü., Öztürk Doğan, H., 2018. "Fabrication of underpotentially deposited Cu monolayer/electrochemically reduced graphene oxide layered nanocomposites for enhanced ethanol electro-oxidation", *Applied Catalysis B Environmental*, 235, 56–65.
- Öznülür, T., Erdoğan, İ., Demir, Ü., 2006. "Electrochemically Induced Atom-by-Atom Growth of ZnS Thin Films: A New Approach for ZnS Co-deposition", *Langmuir* 22, 4415–4419.
- Öznülür, T. and Demir Ü., 2002. "Formation of Bi₂S₃ thin films on Au(111) by electrochemical atomic layer epitaxy: kinetics of structural changes in the initial monolayers" *J. Electroanal. Chem.*, 529, 34.
- Pan, Z., Zhang, H., Cheng, K., Hou, Y., Hua, J., Zhong, X., 2012. Highly Efficient Inverted Type-I CdS/CdSe Core/Shell Structure QD-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* 6, 3982–3991.
- Panmand, R.P., Kawade, U.V., Kulkarni, M.V., Apte, S.K., Kale, B.B., Gosavi, S.W., 2010. Synthesis and characterization of Bi₂S₃ nanocrystals in glass matrix. *Materials Science and Engineering: B* 168, 161–163.
- Parashar, D., Krishna, V. S. G., Moger, S. N., Keshav, R., Mahesha M. G., 2020. " Thickness Optimization of ZnO/CdS/CdTe Solar Cell by Numerical Simulation". *Electrical and Electronic Materials*, 21:587–593
- Pawar, S.M., Pawar, B.S., Kim, J.H., Joo, O.S., Lokhande, C.D., 2011. Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films. *Curr. Appl. Phys.*, 11, 117-161.
- Peter, I.J., Dhinakaran, S., Ramachandran, K., Nithiananthi, P., 2019. Performance of TiO₂/CdS/Bi₂S₃ heterostructure based semiconductor sensitized solar cell. Presented at the DAE SOLID STATE PHYSICS SYMPOSIUM 2018, Hisar, Haryana, India, p. 030557.
- Pei, S. and Cheng, H. M., 2012. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50, 3210-3228.
- Premaratne, K., Akuranthilaka, S.N., Dharmadasa, I.M., Samantilleka, A.P., 2004. Electrodeposition using non-aqueous solutions at 170 °C and characterisation of CdS, CdS_xSe(1-x) and CdSe compounds for use in graded band gap solar cells. *Renewable Energy* 29, 549–557.
- Pruna, A.; Cembrero, J.; Pullini, D.; Mocioiu, A. M. 2017. Busquets-Mataix, D. Effect of Reduced Graphene Oxide on Photocatalytic Properties of Electrodeposited ZnO. *Appl. Phys. A*, 123 (12), 792.
- Rao, H., Xue, Z., Wang, X., Hou, H., Wang, H., 2013. Electrochemical Sensors Based on Electrochemically Reduced Graphene Oxide. *J Nanosci Nanotechnol.* 13(2):1129-31.
- Rajh, T., 1993. Synthesis and Characterization of Surface-Modified Colloidal CdTe Quantum Dots 5.
- Rajkumar, N., Kanmani, S. S., Ramachandran, K., 2011. "Source: Performance of Dye-Sensitized Solar Cell Based on TiO₂:ZnO Nanocomposites", *Advanced Science Letters*, 4, 2, 627-633(7).
- Ramanujam, J., Singh, U.P., 2017. Copper indium gallium selenide based solar cells – a review. *Energy Environ. Sci.* 10, 1306–1319.

- Regan O. and Gratzel., 1991. "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *letters to nature*, 353.
- Ren, Z., Meng, N., Shehzad, K., Xu, Y., Qu, S., Yu, B., Luo, J.K., 2015. Mechanical properties of nickel-graphene composites synthesized by electrochemical deposition. *Nanotechnology* 26, 065706.
- Ren, Z., Wang, J., Pan, Z., Zhao, K., Zhang, H., Li, Y., Zhao, Y., Mora-Sero, I., Bisquert, J., Zhong, X., 2015. "Amorphous TiO₂ Buffer Layer Boosts Efficiency of Quantum Dot Sensitized Solar Cells to over 9%", *Chemical Materials* 27, 8398–8405.
- Rezalou, S., Öznülüer, T., Demir, Ü., 2018. "One-Pot electrochemical fabrication of Single-Crystalline SnO nanostructures on Si and ITO substrates for Catalytic, sensor and energy storage applications", *Applied Surface Science* 448, 510–521.
- Saga, T., 2010. "Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production", *NPG Asia Materials*, 2, 96–102.
- Sakai, N., Miyasaka, T., Murakami, T.N., 2013. "Efficiency Enhancement of ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells by Low-Temperature TiCl₄ Treatment and Dye Optimization", *Journal Physics Chemical C* 117, 10949–10956.
- Salazar, R., Delamoreanu, A., Saidi, B., Levy-Clement, C., Ivanova, V., 2014. CdTe deposition by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique onto ZnO nanowires. *Phys. Status Solidi A*, 1–6.
- Samanta P.K., Patra S.K., Chaudhuri P. R. 2009. "Violet emission from flower-like bundle of ZnO nanosheets". *Physica E.*, 41 664-667.
- Sampaio, P.G.V., González, M.O.A., 2017. Photovoltaic solar energy: Conceptual framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 74, 590–601.
- Sawatani, S., Yoshida, T., Ohya, T., Ban, T., Takahashi, Y., Minoura, H., 2005. "Electrodeposition of TiO₂ Thin Film by Anodic Formation of Titanate/Benzoquinone Hybrid", *Electrochemical Solid-State Letter*, 8, C69–C71.
- Schaller, R.D., Klimov, V.I., 2004. High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion. *Phys. Rev. Lett.* 92, 186601.
- Schniepp, H.C., Li, J.-L., McAllister, M.J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D.H., Prud'homme, R.K., Car, R., Saville, D.A., Aksay, I.A., 2006. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *J. Phys. Chem. B* 110, 8535–8539.
- Service R. S., 2004. "Organic Solar Cells Playing Catch-Up", *Materials Research Society Meeting*, 306, 2034.
- Shahbazi, M.-A., Faghfour, L., Ferreira, M.P.A., Figueiredo, P., Maleki, H., Sefat, F., Hirvonen, J., Santos, H.A., 2020. The versatile biomedical applications of bismuth-based nanoparticles and composites: therapeutic, diagnostic, biosensing, and regenerative properties. *Chem. Soc. Rev.* 49, 1253–1321.
- Shalom, M., Tachan, Z., Bouhadana, Y., Barad, H.-N., Zaban, A., 2011. Illumination Intensity-Dependent Electronic Properties in Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 2, 1998–2003.
- Shen, T., Tian, J., Lv, L., Fei, C., Wang, Y., Pullerits, T., Cao, G., 2016. "Investigation of the role of Mn dopant in CdS quantum dot sensitized solar cell", *Electrochimica Acta* 191, 62–69.

- Shibu, E.S., Sonoda, A., Tao, Z., Feng, Q., Furube, A., Masuo, S., Wang, L., Tamai, N., Ishikawa, M., Biju, V., 2013. Energy materials: supramolecular nanoparticles for solar energy harvesting. *Nano Reviews* 4, 21079.
- Singh, R. K., Kumar, R., Singh, D. P., 2016. Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *RSC Advances*, 6, 64993-65011
- Sinha, T., Lilhare, D., Khare, A., 2019. A review on the improvement in performance of CdTe/CdS thin-film solar cells through optimization of structural parameters. *J Mater Sci* 54, 12189–12205.
- Skompska, M., Zarębska, K., 2014. Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates—a Review. *Electrochimica Acta* 127, 467–488.
- Spalatu, N., Hiie, J., Maticiuc, N., Krunks, M., Katerski, A., Mikli, V., Sildos, I., 2015. Plasmonic effect of spray-deposited Au nanoparticles on the performance of CSS CdS/CdTe solar cells. *Applied Surface Science* 350, 69–73.
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S., 2007. Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon* 45 (7), 1558–1565.
- Su'ait M. S., Rahman M. Y. A., Ahmad A., (2015), "Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs)", *Solar Energy*, 115, 452–470.
- Sun, B., Hao, Y.Z., Guo, F., Cao, Y.H., Zhang, Y.H., Li, Y.P., Xu, D.S., 2012. Fabrication of poly (3-hexylthiophene)/CdS/ZnO core-shell nanotube array for semiconductorsensitized solar cell. *J. Phys. Chem. C*, 116, 1395-1400.
- Sun, S., Gao, L., Liu, Y., n.d. Enhanced dye-sensitized solar cell using graphene-TiO₂ photoanode prepared by heterogeneous coagulation. *Appl. Phys. Lett.* 4.
- Şişman, İ., Alanyalıoğlu, M., Demir, Ü., 2007. "Atom-by-Atom Growth of CdS Thin Films by an Electrochemical Co-deposition Method: Effects of pH on the Growth Mechanism and Structure", *Journal Physics Chemical C*, 111, 2670–2674.
- Şişman, İ., Demir, Ü., 2011. "Electrochemical growth and characterization of size-quantized CdTe thin films grown by underpotential deposition", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 651, 222–227.
- Thambidurai, M., Murugan, N., Muthukumarasamy, N., Vasantha, S., Balasundaraprabhu, R., Agilan, S., 2009. Preparation And Characterization Of Nanocrystalline CdS Thin Films 10.
- Tian, J., Cao, G., 2015. "Control of Nanostructures and Interfaces of Metal Oxide Semiconductors for Quantum-Dots-Sensitized Solar Cells", *Journal Physics Chemicals Letters*. 6, 1859–1869.
- Tian, J., Shen, T., Liu, X., Fei, C., Lv, L., Cao, G., 2016. "Enhanced Performance of PbS-quantum-dot-sensitized Solar Cells via Optimizing Precursor Solution and Electrolytes", *Scientific reports*. 6, 23094.
- Tian, J., Uchaker, E., Zhang, Q., Cao, G., 2014. "Hierarchically Structured ZnO Nanorods–Nanosheets for Improved Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells", *ACS Applied Materials Interfaces* 6, 4466–4472.
- Tsai, T.-H., Chiou, S.-C., Chen, S.-M., 2011. Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells by using Graphene- TiO₂ Composites as Photoelectrochemical Working Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 6, 11.

- Toh S. Y., Loh K. S., Kamarudin S. K., Daud W. R. W., (2014), "Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation", *Chemical Engineering Journal*, 251, 422–434.
- Uda, H., Yonezawa, H., Ohtsubo, Y., Kosaka, M., Sonomura, H., 2003. Thin CdS films prepared by metalorganic chemical vapor deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75, 219-226.
- Urhan, B.K., Demir, Ü., 2019. "Electrochemical fabrication of Ni or Ni(OH)₂@Ni nanoparticle-decorated reduced graphene oxide for supercapacitor applications", *Electrochimica Acta* 302, 109–118.
- Vaseem, M., Umar, A., Hahn, Y. B., 1988. "ZnO Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications", American Scientific Publishers, 5, 1–36.
- Vogel, R., Pohl, K., Weller, H., 1990. Sensitization of highly porous, polycrystalline TiO₂ electrodes by quantum sized CdS. *Chemical Physics Letters* 174, 5.
- Wang, R., Jiang, G., Ding, Y., Wang, Y., Sun, X., Wang, X., Chen, W., 2011. "Photocatalytic Activity of Heterostructures Based on TiO₂ and Halloysite Nanotubes", *ACS Applied Materials Interfaces* 3, 4154–4158.
- Wang, X., Zhu, H., Xu, Y., Wang, H., Tao, Y., Hark, S., Xiao, X., Li, Q., 2010. "Aligned ZnO/CdTe Core–Shell Nanocable Arrays on Indium Tin Oxide: Synthesis and Photoelectrochemical Properties", *ACS Nano*, 4, 3302–3308.
- Wang, Q., Yang, X., Chi, L., Cui m., 2014. "Photoelectrochemical performance of CdTe sensitized TiO₂ nanotube array photoelectrodes". *Electrochimica Acta*. 91, 28, 330–336.
- Wang, Z., Luo, C., Zhang, Y., Gong, Y., Wu, J., Fu, Q., Pan, C., 2018. "Construction of hierarchical TiO₂ nanorod array/graphene/ZnO nanocomposites for high-performance photocatalysis", *Journal Materials Science*, 53, 15376–15389.
- Wang, Z.L., 2004. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *J. Phys.: Condens. Matter* 16, R829–R858.
- Wessels, K., Maekawa, M., Rathousky, J., Oekermann, T., 2007. "One-step electrodeposition of TiO₂/dye hybrid films", *Thin Solid Films* 515, 6497–6500.
- Wells, A.F., 1984. *Structural Inorganic Chemistry*. 5th edition Oxford Science Publications ISBN 0-19-855370-6
- Wiberg, E., Holleman, A.F., 2001. "Inorganic Chemistry". Elsevier, ISBN 0-12-352651-5.
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., Luo, G., Lin, Y., Xie, Y., Wei, Y., 2017. "Counter electrodes in dye-sensitized solar cells", *Chemical Society Reviews*. 46, 5975–6023.
- Wu, X., 2004. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells. *Solar Energy* 77, 803–814.
- Wu J., Lan Z., Lin J., Huang M., Huang Y., Fan L., Luo G., (2015), "Electrolytes in dye-sensitized solar cells", *Chemical Reviews*, 115(5), 2136–2173.
- Wua, Z.S., Zhoua, G., Yina, L.C., Rena, W., Lia, F. and Chenga, H.M., 2011. Graphene metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*, 1, 107- 131
- Xu, C., Wang, X., Zhu, J., 2008. "Graphene–Metal Particle Nanocomposites", *Journal Physics Chemical C*, 112, 19841–19845.

- Xie, G., Forslund, M., Pan, J., 2014. Direct Electrochemical Synthesis of Reduced Graphene Oxide (rGO)/Copper Composite Films and Their Electrical/Electroactive Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 7444–7455.
- Yoshida, T., Komatsu, D., Shimokawa, N., Minoura, H., 2004. Mechanism of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide Thin Films from Aqueous Zinc Nitrate Baths. *Thin Solid Films* 451–452, 166–169.
- Yoshikawa, K., Kawasaki, H., Yoshida, W., Irie, T., Konishi, K., Nakano, K., Uto, T., Adachi, D., Kanematsu, M., Uzu, H., Yamamoto, K., 2017. Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nat Energy* 2, 17032.
- Yücel E., Yücel Y., Durak M., 2016. Process optimization for window material CdS thin films grown by a successive ionic layer adsorption and reaction method using response surface methodology. *Journal of Alloys and Compounds*, 664, 530-537. Yücel, E., Güler, N., Yücel, Y., 2014. Optimization of deposition conditions of CdS thin films using response surface methodology. *Journal of Alloys and Compounds*, 589, 207-212.
- Zdanowicz T, Rodziejewicz T, Zabkowska, Waclawek M. 2005."Theoretical analysis of the optimum energy band gap of semiconductors for fabrication of solar cells for applications in higher latitudes locations". *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 87, 757–769.
- Zhang, X., Zhang, D., Chen, Y., Sun, X., Ma, Y., 2012. Electrochemical reduction of graphene oxide films: Preparation, characterization and their electrochemical properties. *Chin. Sci. Bull.* 57, 3045–3050.
- Zhang, Y., Ram, M. K., Stefanakos, E. K., and D. Goswami Y., 2012. "Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires". *Journal of Nanomaterials.* 20, 1-22.
- Zhao, Y., Zhu, K., 2013. "Charge Transport and Recombination in Perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ Sensitized TiO₂ Solar Cells", *Journal Physics Chemical Letter*, 4, 2880–2884.
- Zhao, k., Yan, X., Gu, Y., Kang, Z., Bai, Z., Cao, S., Liu, Y., Zhang, X., Zhang Y., 2016. " Self-Powered Photoelectrochemical Biosensor Based on CdS/RGO/ZnO Nanowire Array Heterostructure". *Nano-micro small.* 12, 2, 245-251.
- Zhao, Y., Boccard, M., Liu, S. et al. 2016. "Monocrystalline CdTe solar cells with open-circuit voltage over 1 V and efficiency of 17%". *Nat Energy* 1, 16067.
- Zhou, C., Wang, H., Huang, T., Zhang, X., Shi, Z., Zhou, L., Lan, Y., Tang, G., 2019. "High-Performance TiO₂/ZnO Photoanodes for CdS Quantum Dot-Sensitized Solar Cells", *Journal of Electronic Materials.* 48, 7320–7327.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler
Adı Soyadı : Mesut ERYİĞİT Doğum tarihi : Doğum Yeri : Uyruğu : Adres : E-mail :
Eğitim
Lise: Kaynarca lisesi Lisans: Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Yüksek lisans: Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Dalı Analitik Kimya Bilim Dalı Doktora : Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Nanobilim ve Nanomühendislik Bilim Dalı
Yabancı Dil Bilgisi
İngilizce: İyi
Tezden Üretilmiş Yayınlar
Eryiğit M., Mobtakeri S., P. GÜR E., Temur E., Ö. Özer T., Demir Ü., Gür E., 2022. Efficient CdS quantum dot sensitized solar cells based on electrochemically reduced graphene oxide (ERGO)/ZnO nanowall photoanodes and MoS2, WS2, CuS cascaded counter electrodes. Solar Energy. 234, 348-359.