

T.C.
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEK ADIMLI ELEKTROKİMYASAL BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE SENTEZLENEN CXTS
(X=Co,Fe,Zn,Ni,Mn)YARIİLETKEN MALZEMELERİN BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDE
KARŞIT ELEKTROT OLARAK KULLANILMASI

Burak TEKİN
Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı
Enerji Sistemleri Mühendisliği Programı

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Buket BEZGİN ÇARBAŞ

Aralık-2017

KARAMAN

TEZ ONAYI

Burak TEKİN tarafından hazırlanan "Tek Adımlı Elektrokimyasal Biriktirme Yöntemi İle Sentezlenen CXTS (X=Co,Fe,Zn,Ni,Mn)Yarıiletken Malzemelerin Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Karyat Elektrot Olarak Kullanılması" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman:

Yard. Doç. Dr. Buket BEZGİN ÇARBAŞ
Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Enerji Sistemleri Müh.

İmza:

Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Ahmet Muhtar ÖNAL
Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Kimya Böl.

İmza:

Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU
Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Müh.

Yard. Doç. Dr. Selçuk YERCI
Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Mikro ve Nanoteknoloji Böl.

Yard. Doç. Dr. Faruk ÖZEL
Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Müh.

Yard. Doç. Dr. Buket BEZGİN ÇARBAŞ
Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Enerji Sistemleri Müh.

Tez Savunma Tarihi:

04/12/2017

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç.Dr. Kamil ARI

Enstitü Müdürü V.

TEZ BİLDİRİMİ

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



04.12.2017
Burak TEKİN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TEK ADIMLI ELEKTROKİMYASAL BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE SENTEZLENEN CXTS (X=Co,Fe,Zn,Ni,Mn) YARIİLETKEN MALZEMELERİN BOYA DUYARLI GÜNEŞ HÜCRELERİNDE KARŞIT ELEKTROT OLARAK KULLANILMASI

Burak TEKİN

**Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
İleri Teknolojiler Anabilim Dalı**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Buket ÇARBAŞ

Aralık 2017, 99 sayfa

Bu çalışmada, Cu_2XSnS_4 (X = Zn, Mn, Ni, Fe and Co) ince filmleri sülfürsüz ortamda 500 °C sıcaklık ve 60 dk parametrelerinde tavlama işlemi gerçekleştirilerek tek adımlı elektrokimyasal biriktirme yöntemi kullanılmış ve başarıyla Cu_2XSnS_4 ince filmleri elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin yapısal fiziksel ve elektriksel özellikleri, X-Işını Difraksiyonu (XRD), Raman Spektrometresi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Enerji Dağılım Spektrometresi (EDS), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), Elektrokimyasal Empedans Spektrumu (EIS) ve Döngülü Voltametri (CV) yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. XRD difraksiyonu ve Raman spektrumuna göre filmler kristal özelliğe sahip olduğu ve filmlerin yapısında ikincil fazların gözlemlenmediği bulunmuştur. Dahası, elde edilen filmlerin yüzey alanı geniş ve pürüzsüz bir yüzey ve yüksek iletkenliğe sahip olduğu bulunmuştur. CV analizine göre, filmlerin elektrokatalitik aktiviteleri Co elementinin yüksek iletkenliğinden dolayı $Cu_2CoSnS_4 > Cu_2FeSnS_4 > Cu_2ZnSnS_4 > Cu_2NiSnS_4 > Cu_2MnSnS_4$ şeklinde sıralanmıştır. Ayrıca Cu_2CoSnS_4 filminin diğer filmlere göre daha kristalin ve yüksek yüzey alanına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Cu_2XSnS_4 türevi filmlerin herbiri, Boya Duyarlı Güneş Hücreleri'nde (BDGH) karşıt elektrot olarak, maliyeti yüksek olan Platin (Pt) yerine kullanılmıştır. Sonuç olarak, Cu_2CoSnS_4 , Cu_2FeSnS_4 , Cu_2ZnSnS_4 , Cu_2NiSnS_4 ve Cu_2MnSnS_4 karşıt elektrotlu BDGH'lerinin enerji dönüşüm verimlilikleri sırasıyla, %3,0 %2,94, %2,40 %1,93 ve %1,1 bulunmuştur. Bu sıralama elektrokatalitik aktivite

ile benzerlik göstermektedir. $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ filmi karşıt elektrot olarak BDGH'sinde kullanıldığında, en uzun elektron transfer ömrüne ve en iyi anahtarlama özelliğine sahip olduğu gözlemlenmiştir. BDGH'sinde karkarşıt elektrot olarak CuMnSnS_4 kullanıldığında ise, güneş hücresinden kısa elektron transfer ömrüne ve en kötü anahtarlama özelliğine sahip olan yarıiletken olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar tek adımlı elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile sentezlenen CXTS ince filmlerinin BDGH'inde karşıt elektrot olarak, maliyet/performans açısından Pt yerine daha uygun olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler

Boya Duyarlı Güneş Hücreleri (BDGH), Karşıt Elektrot (KE), Tek Adımlı Elektrokimyasal Yöntem

ABSTRACT

Ms Thesis

ONE STEP ELECTRODEPOSITED SYNTHESIZED OF CXTS (X=Co, Fe, Zn, Ni, Mn) SEMICONDUCTOR MATERIALS AS COUNTER ELECTRODE FOR DYE SENSITIZED SOLAR CELLS

Burak TEKİN

**Karamanoğlu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Energy Systems Engineering**

Supervisor: Assist.Prof.Dr. Buket ÇARBAŞ

December 2017, 99 pages

In the current work, Cu_2XSnS_4 (X = Zn, Mn, Ni, Fe and Co) thin films were grown via one-step electrodeposition technique following sulphur-free annealing procedure at 500 °C for 60 min and employed as counter electrodes (CEs) instead of high-cost platinum in dye-sensitized solar cell (DSSC). The structural, physical and electrical properties of CXTS thin films were studied by means of X-ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Scanning Elektron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and Cyclic Voltammogram (CV) measurements. XRD and Raman analyses reveal that CXTS films possess fine crystallite structure with no secondary phases. Furthermore, the CXTS CEs demonstrate a densely packed and rough surface morphology, suggesting a large surface area and high conductivity. Moreover, CV analyses confirm that the electrocatalytic activities of the CXTS CE were ordered as $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4 > \text{Cu}_2\text{FeSnS}_4 > \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4 > \text{Cu}_2\text{NiSnS}_4 > \text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ due to the highest conductivity of Co, the better crystallite and the largest surface area of $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ CE. As a result, power conversion efficiencies were extracted from current density-voltage (J-V) as 3.0 %, 2.94 %, 2.40 %, 1.93 % and 1.1 % for $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ CEs based DSSCs, respectively. This can be ascribed to similar trend of electrocatalytic activities of CXTS thin films. As expected, the $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ shows the longest electron lifetime and best start/stop capability. In the case of $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ based cell exhibits the shortest electron lifetime and the lowest start/stop capability. The obtained results suggest that CXTS thin films

synthesized via one-step electrodeposition technique can be promising candidate instead of Pt for low-cost and highly efficient DSSCs owing to their composition include earth abundant materials and their simple fabrication processes.

Acknowledgement: This study was financially supported by European Union through the COST Action MP1407 “Electrochemical processing methodologies and corrosion protection for device and systems minimaturization (e-MINDS)”, and by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK Grant Number 115M762).

Keywords: Dye Sensitized Solar Cell (DSSC), Counter electrode (CE), Single Step Electrodeposition



ÖNSÖZ

Bu çalışmada 3. nesil güneş hücre teknolojilerinde biri olan BDGH'lerin tanımı, çalışma prensibi, çalışma prensibinin dayandığı temel kavramlar ve BDGH'leri oluşturan ana parçalar açıklanmıştır. Bu çalışmada, BDGH'sinde iyi bir katot malzemesi olan Pt yerine alternatif olabilecek CXTS (X=Co, Fe, Zn, Ni, Mn) yarıiletken malzemesi, film olarak sülfürizasyon yapılmaksızın tek adımlı elektrobiriktirme yöntemi ile sentezlenmiş olup, elde edilen bu filmlerin yapısal karakterizasyonu ilk olarak incelenmiştir. Daha sonra bu filmler BDGH'sinde karşıt elektrot olarak kullanıldıklarında oluşturulan cihazların herbirinin ayrı ayrı elektrokimyasal ve fotoelektrokimyasal özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Bu çalışma AB tarafından, COST Eylemi MP1407 "Elektrokimyasal süreç methotları ve aygıtlar ve sistem minimalizesi (e-MINDS) programı ve TÜBİTAK tarafından 115M762 nolu "Elektrokimyasal Kaplama Yöntemiyle Yeni Nesil CuMSnS4(M=Zn²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺) İnce Filmlerinin Sentezi Ve Karşıt Elektrot Olarak Boya Duyarlı Güneş Hücresi Uygulamaları" projesi ile finansal olarak desteklenmiştir.

Ayrıca bu çalışmada emeği geçen; ve Doç. Dr. Savaş SÖNMEZOĞLU ve Yrd. Doç. Dr. Faruk ÖZEL' e laboratuvar ve ekipmanı kullanımında yardımcı olduğu için, İletken Polimerler ve Enerji Uygulamaları ve grup arkadaşlarına ve bilimsel konular ve ayrıca araştırma teknikleri hakkında bana verdikleri bilgiler için Mahir GÜLEN, Seçkin AKIN, Hanife ASLAN, Erdi AKMAN' a, Ayrıca, yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman yardım eden ve yanımda olan danışman hocam, Yrd. Doç. Dr. Buket BEZGİN ÇARBAŞ' a,

Ailem ve sevdiklerime, teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vii
ŞEKİL DİZİNİ	x
ÇİZELGE DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1 Dünyada ve Türkiye’de Enerji Görünümü	2
1.2 Güneş Enerjisi	4
1.3 Yarıiletken Teknolojisi Gelişimi	5
1.4 Fotovoltaik Enerji Teknolojileri	8
1.4.1 Dünyada ve Türkiye’de Enerji Görünümü	10
1.5 BDGH’lerinde Karşıt Elektrot Olarak CZTS Kullanımı	13
1.6 Elektrokimyasal Biriktirme Yöntemi.....	16
2. LİTERATÜR TARAMASI	21
3. METOD	26
3.1 Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar	27
3.2 FTO Temizlemesi	27
3.3 DeneyselYöntem.....	28
3.4 Elektrobiriktirme Parametreleri	35
3.4.1 Uygulanan Gerilim	35
3.4.2 Ph Değeri	37
3.4.3 Malzemelerin Konsantrasyonu	37
3.4.4 Zaman	37

3.4.5 Sıcaklık	37
3.4.6 Kompleks Ajan	38
3.5 Tavlama Parametreleri	38
3.6 Fotoanot Hazırlanışı ve Güneş Hücresi Aygıt Tasarımı	38
3.6.1 Boyanın Emdirilmesi	38
3.6.2 Karşıt Elektrodun Hazırlanması	39
3.6.3 Sıvı Elektrolit Hazırlanması	39
3.6.4 Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinin Üretimi	39
4. BULGULAR	40
4.1 CXTS İnce Filmlerinin Yapısal Karakterizasyonu	40
4.2 Çözelti Ortamı CXTS Filmlerinin Yapısal, Morfolojik Özellikleri	48
4.3 CXTS İnce Filmlerinin Elektriksel Karakterizasyonu	67
5. SONUÇ	77
6. KAYNAKÇA	78
7. ÖZGEÇMİŞ	97
EK 1. (a) 2:1:1:4, (b) 2:1:1:8, (c) 2:1:1:12 ve (d) 2:1:1:16 çözelti ortamında elektrokimyasal biriktirme gerçekleştirildikten sonra 500 °C ve 60 dk büyütülen CZTS filmlerinin EDS analizi	99

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: Fosil yakıtların enerji üretimindeki payı (IEA,2013).....	1
Şekil 1.2.1: Yenilebilir enerji kaynaklarının potansiyeli (Flammersberger, 2010).....	4
Şekil 1.3.1: P-n Eklem diyotlu güneş hücresi modellenmesi	11
Şekil 1.4.1.1: BDGH'lerinin genel çalışma prensibi	12
Şekil 1.5.1: Elementlerin bulunabilirlik ve fiyat karşılaştırması (Yiang ve Yan, 2013)	14
Şekil 1.5.2: Kesterit ve Stanit fazların tetragonal birim hücresi	15
Şekil 1.5.3: CZTS sanki dördü yapı (Lund ve ark., 2014).	16
Şekil 1.6.1: Farklı tarama hızlarında geri döndürülebilir bir sistem için tipik voltametri. Kesikli çizgiler, indirgeme veya oksitlenmenin nerede gerçekleştiğini gösterir.	18
Şekil 3.3.1: Tek bir beher içerisinde birleştirilmiş, kaplanmaya hazır tek adımlı yöntemle hazırlanmış CXTS çözeltileri ve pH değerleri.....	29
Şekil 3.3.2: CV analizi ve elektrokimyasal biriktirme yapılan deney düzeneğinde kullanılan elektrotlar	30
Şekil 3.3.3: Elektrokimyasal biriktirme sırasında elektrokimyasal ortamın pH= 5,0 iken döngülü voltametresi (tarama hızı=50 mV s-1).....	30
Şekil 3.3.4: (a) Cu ₂ SO ₄ . 5H ₂ O (b) SnSO ₄ (c) ZnSO ₄ ve (d) Na ₂ S ₂ O ₃ malzemelerinin (1) su-tartarik asit (2) su-tartarik asit ve kompleks ajanı varken elektrokimyasal davranımları (tarama hızı=50 mV s-1)	33
Şekil 3.3.5: CXTS (a) CZTS (b) CNTS (c) CCTS (d) CFTS (e) CMTS) elde edebilmek için kullanılan çözelti karışımı. (Ekli şekil: Ayrı ayrı çözeltideki katyonlar için bu ortamdaki redoks davranımları) Tarama hızı =50 mV s-1	35
Şekil 3.5.1: Tavlama işleminin gerçekleştirildiği ortam	38

Şekil 4.1.1: (a) 400 oC (b) 450 oC (c) 500 oC (d) 550 oC sıcaklıklarında 15 dk, 30 dk 45 dk ve 60 dk tavlanan tek adımda üretilmiş CZTS filmlerin XRD kırınım desenleri.	42
Şekil 4.1.2: (a) 400 °C (b) 450 °C (c) 500 °C ve (d) 550 °C’de tavlanan tek adımda üretilmiş CZTS filmlerinin Raman spektrumları.....	44
Şekil 4.1.3: 400 °C’ de (a) 15 dk (b) 30 dk (c) 45 dk (d) 60 dk tavlanan tek adımda üretilmiş CZTS filmlerinin SEM görüntüleri	45
Şekil 4.1.4: 450 °C’ de (a) 15 dk (b) 30 dk (c) 45 dk (d) 60 dk tavlanan tek adımda üretilmiş CZTS filmlerinin SEM görüntüleri	46
Şekil 4.1.5: 500 °C’ de (a) 15 dk (b) 30 dk (c) 45 dk (d) 60 dk tavlanan tek adımda üretilmiş CZTS filmlerinin SEM görüntüleri.	47
Şekil 4.1.6: 550 °C’de (a) 15 dk (b) 30 dk (c) 45 dk (d) 60 dk tavlanan tek adımda üretilmiş CZTS filmlerinin SEM görüntüleri.	48
Şekil 4.2.1: (a) 2:1:1:4 (b) 2:1:1:8 (c) 2:1:1:12 (d) 2:1:1:16 çözelti ortamında kaplanıp, 500 °C’ de ve 15 dk, 30 dk 45 dk ve 60 dk bekleme sürelerinde tavlanan CZTS filmlerin XRD Analizi	55
Şekil 4.2.2: 500 °C’de 60 dk tavlanan tek adımda üretilmiş CXTS filmlerin XRD kırınım desenleri	57
Şekil 4.2.3: 500 °C’de 60 dk tavlanan tek adımda üretilmiş CXTS filmlerinin Raman spektrumları	58
Şekil 4.2.4: Tek adımda üretilmiş 550 °C’de 60 dk tavlanan a) CCTS, b) CFTS, c) CMTS d), CNTS ve e) CZTS filmlerinin SEM görüntüleri	59
Şekil 4.2.5: 550 0C’de 60 dk tavlanan tek adımda üretilmiş a) CCTS, b) CFTS, c) CMTS d), CNTS ve e) CZTS filmlerinin AFM görüntüleri (sol 2-D ve sağ 3-D).....	61
Şekil 4.2.6: CCTS filmine ait (a) Cu, (b) Co, (c) Sn ve (d) S elementlerinin yüksek	

çözünürlükteki XPS grafikleri	62
Şekil 4.2.7: CFTS filmine ait (a) Cu, (b) Fe, (c) Sn ve (d) S elementlerinin yüksek çözünürlükteki XPS grafikleri	63
Şekil 4.2.8: CMTS filmine ait (a) Cu, (b) Mn, (c) Sn ve (d) S elementlerinin yüksek çözünürlükteki XPS grafikleri	64
Şekil 4.2.9: CNTS filmine ait (a) Cu, (b) Ni, (c) Sn ve (d) S elementlerinin yüksek çözünürlükteki XPS grafikleri	65
Şekil 4.2.10: CZTS filmine ait (a) Cu, (b) Zn, (c) Sn ve (d) S elementlerinin yüksek çözünürlükteki XPS grafikleri	66
Şekil 4.3.1: Tek adımda üretilmiş (a) CCTS, (b) CFTS, (c) CMTS, (d) CNTS ve (e) CZTS karşıt elektrotların CV eğrileri (0,1M LiClO ₄ , 0,1M LiI ve ACN çözücüsü 3M KCl çözeltisi içeren Ag/AgCl RE, Pt KE).....	70
Şekil 4.3.2: CXTS filmlerinin EIS ölçümleri	72
Şekil 4.3.3: CXTS filmlerinin (a) J-V (b) IPCE ölçümleri	75
Şekil 4.3.4: CXTS karşıt elektrotlu BDGH'lerinin a) J _{sc} açma-kapama, b) J _{sc} kararlılık testleri.....	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1.1: Fosil Yakıtların Dünya'daki son durumu (BP, 2012).....	4
Çizelge 3.3.1: Metallerin FTO yüzeyine kaplanması için gerekli olan sabit potansiyel değerleri ve kaplandıktan sonra elde edilen kaplı filmler.	31
Çizelge 3.3.2: Uygun potansiyel ve sürede kaplanmış CXTS numuneleri	35
Çizelge 4.2.1: 2:1:1:4 molar orana sahip çözelti ortamı ve bu ortamda gerçekleştirilen biriktirme ve tavlama sonrası elde edilen filmlerin görüntüleri	50
Çizelge 4.2.2: 2:1:1:4 molar orana sahip çözelti ortamında gerçekleştirilen biriktirme ve tavlama sonrası elde edilen filmlerin direnç değerleri (F-F:Filmden filme, F-K: Filmden kontağa, K-K: kontakta kontağa)	50
Çizelge 4.2.3: 2:1:1:8 molar orana sahip çözelti ortamı ve bu ortamda gerçekleştirilen biriktirme ve tavlama sonrası elde edilen filmlerin görüntüleri	51
Çizelge 4.2.4: 2:1:1:8 molar orana sahip çözelti ortamında gerçekleştirilen biriktirme ve tavlama sonrası elde edilen filmlerin direnç değerleri (F-F:Filmden filme, F-K: Filmden kontağa, K-K: Kontakta kontağa).....	51
Çizelge 4.2.5: 2:1:1:12 molar orana sahip çözelti ortamı ve bu ortamda gerçekleştirilen biriktirme ve tavlama sonrası elde edilen filmlerin görüntüleri	52
Çizelge 4.2.6: 2:1:1:12 molar orana sahip çözelti ortamında gerçekleştirilen biriktirme ve tavlama sonrası elde edilen filmlerin direnç değerleri (F-F:Filmden filme, F-K: Filmden kontağa, K-K: Kontakta kontağa).....	52
Çizelge 4.2.7: 2:1:1:16 molar orana sahip çözelti ortamı ve bu ortamda gerçekleştirilen biriktirme ve tavlama sonrası elde edilen filmlerin görüntüleri	53
Çizelge 4.2.8: 2:1:1:16 molar orana sahip çözelti ortamında gerçekleştirilen biriktirme ve tavlama sonrası elde edilen filmlerin direnç değerleri (F-F:Filmden filme, F-K:	

Filmden kontağa, K-K: Kontakdan kontağa).....	54
Çizelge 4.3.1: CXTS karşıt elektrotlarının kullanıldığı hücrelerin fotovoltatik parametreleri.....	77



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
I ⁻	iyodit
cm	santimetre
e	elektron
h	boşluk
I ₃ ⁻	triiodür
kBT	termal yük
mV	milivolt
n	verimlilik
°C	derece celsius
q	temel yük
s	saniye
λ	dalga boyu
Ω	ohm
Pt	platin
Si	silisyum
Cu	bakır
Zn	çinko
Sn	kalay
S	kükürt
Mn	mangan
Fe	demir
Co	kobalt
Ni	nikel

Kısaltmalar

Açıklama

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
BDGH	Boya duyarlı güneş hücresi
CCTS	Bakır-Kobalt-Kalay-Sülfit
ÇE	Çalışma elektrodu
CFTS	Bakır-Demir-Kalay-Sülfit
CMTS	Bakır-Mangan-Kalay-Sülfit
CNTS	Bakır-Nikel-Kalay-Sülfit
CuS	Bakır sülfür
CV	Döngülü Voltametri
CXTS	Bakır-(X=Geçiş Metalleri)-Kalay-Sülfit
CZTS	Bakır-Çinko-Kalay-Sülfit
EDS	Enerji dağılımı spektroskopisi
EDLC	Çift tabaka kapasitans
EIS	Elektrokimyasal empedans spekturumu
Epp	Pikten pike potansiyel
FTO	Flor katkılı kalay oksit
IPCE	Gelen fotonun Akıma dönüşme olasılığı
J_d	Akım Yoğunluğu
J_m	Maksimum akım yoğunluğu
J_{ox}	Oksidasyon pik akımı
J_{red}	Redüksiyon pik akımı
J_{sc}	Kısa devre akım yoğunluğu
J-V	Akım yoğunluğu-gerilim karakteristiği
KE	Karşıt elektrot
Ra	Tanecik boyutu
Rms	Yüzey pürüzlülüğü
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
SnS	Kalay sülfür
TiO₂	Titanyum di oksit
V_m	Maksimum gerilim
V_{oc}	Açık Devre gerilimi

XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını dağılımı
ZnS	Çinko sülfür
BP	İngiliz Petrolleri
IEA	Uluslararası Enerji Ajansı
MTEP	Milyon ton eşdeğer petrol
TW	Terawatt
İB	İletkenlik bandı
VB	Valans bandı
E_f	Fermi enerji seviyesi
ACN	Asetonitril

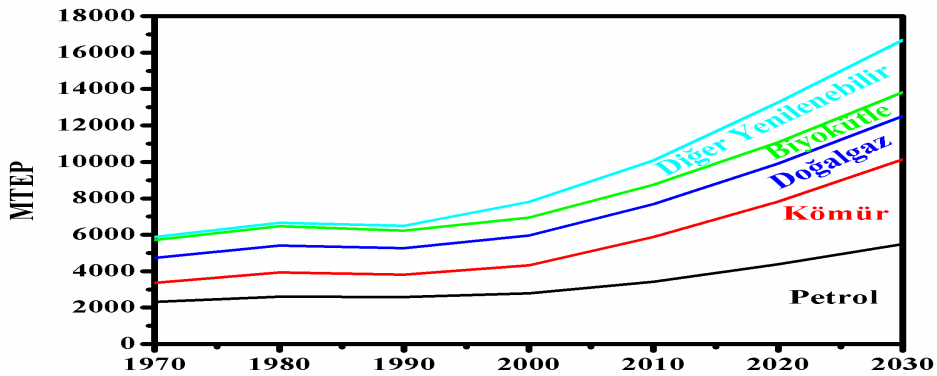




1. GİRİŞ

Enerji, bir cismin veya sistemin iş yapabilme yeteneği olarak tanımlanabilmektedir. Bir iş yapabilmek için gerekli olan enerjiyi sağlamak için bir enerji kaynağına ihtiyacımız vardır. Enerjiyi elde ederken kullanılan kaynaklarını sınıflandırdığımızda yenilenebilir ve yenilenebilir kaynaklar olmak üzere başlıca ikiye ayrıldığı görülür. Güneş enerjisi sayesinde dünyadaki enerji kaynaklarının birçoğu oluşmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının çoğu enerjisini güneşten doğrudan veya dolaylı olarak almakta ve dolayısıyla bu kaynaklar sürekli olarak yenilendiklerinden tükenmektedir. Kömür, gaz, petrol gibi fosil yakıtlar ve nükleer enerji gibi kaynaklar ise tükenir ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak tanımlanmaktadır.

Fosil yakıtlar gibi bazı enerji kaynakları meydana gelişleri açısından belirli bir süre gerektirdiği için bu kaynakların yenilenmeleri çok uzun süreler almaktadır. Bu yüzden bu tür kaynaklar yenilenebilir enerji kaynakları olarak adlandırılmıştır. Doğalgaz, kömür, petrol enerji kaynakları bu kaynaklara örnektir. Termik santrallerde daha çok fosil yakıtlar olarak isimlendirilen kömür, gaz ve petrol ürünleri kullanılır. Dünya’da elektrik üretiminde en büyük pay fosil yakıtlardadır ve uzun bir süre de böyle devam edeceği tahmin edilmektedir. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA)’nın hazırladığı aşağıdaki grafik birincil enerji kaynaklarına yönelik olsa da elektrik üretiminde de durum çok farklı değildir (Başaran, 2011). Şekil 1.1.’de enerji üretiminde kullanılan kaynakların 1970-2030 yılları arasında enerji üretimindeki payları verilmiştir.



Şekil 1.1. Fosil yakıtların enerji üretimindeki payı (IEA,2013)

1.1. Dünya’da ve Türkiye’de Enerji Portföyü

Enerji üretiminin büyük bir bölümü doğrudan yakıt olarak yanma reaksiyonu ile üretimi gerçekleştirilen birincil enerji kaynaklarından elde edilmektedir. 2011 yılı verilerine göre dünyada birincil enerji kullanım miktarı 12274,6 Mtep (milyon ton eşdeğer petrol) olarak gerçekleşmiştir. Birincil enerji kullanımında en büyük paya sahip olan kaynakların sırasıyla; petrol (% 33,1), kömür (% 30,3) ve doğal gaz (% 23,7) olduğu görülebilmektedir. Grafikte diğer yenilenebilir enerji kaynakları olarak bahsedilen kaynaklar ise, rüzgar, güneş, biyoyakıt ve jeotermal gibi enerji kaynaklarıdır (Elektrik Üretim Sektör Raporu, 2013).

Türkiye’de de bu durum benzerlik göstermektedir. “Türkiye’de genel portföyü incelediğimizde ise, 2013 yılı itibariyle toplam elektrik üretiminin % 44,0’ı doğalgazdan, % 25,4’ü kömürden, % 24,8’i hidrolik kaynaklardan, % 3,1’i rüzgardan, % 1,6’sı sıvı yakıt ve asfaltitten, % 0,9’u atık ve jeotermalden, % 0,1’i de diğer kaynaklardan karşılanmıştır. 2012 yılı ile kıyaslandığında rüzgar, doğalgaz ve hidrolik kaynaklardan yararlanma oranı artış gösterirken, kömürün oranında düşme gözlemlenmiştir. EÜAŞ’ın bu üretimde 2011 yılında sahip olduğu pay % 40,4’ den, 2012 yılında % 37,8’e, 2013 yılında ise 3 santralin özelleştirilmesiyle birlikte % 33,5’e düşerken, geri kalan % 66,5’lik üretim ise özel sektör tarafından karşılanmaktadır.” (Elektrik Üretim Sektör Raporu, 2013). Fosil kaynaklı yakıtların oluşumu göz önüne alındığında oluşum süreci uzun bir zaman dilimi içerisinde gerçekleşmektedir. Fosil yakıtların enerji için kullanımı vazgeçilemez bir durum olduğu için her bir fosil yakıt çeşidinin dünya üzerinde farklı rezerv ömürlerine sahip olduğunu söylemek gerekir. Yenilenemez enerji kaynaklarından olan fosil kaynaklı yakıtların dünyadaki durumu ve tüketim değerleri BP tarafından 2012 yılında yapılan araştırmalar sonucu oluşturulan veriler Çizelge 1.1.1 ’de gösterilmiştir. Buna göre fosil yakıtların dünya mevcut rezervlerinin kullanılabilme sürelerine bakıldığında petrol için 54 yıl, doğalgaz, için 64 yıl ve kömür için toplamda 112 yıl daha kullanılabileceği tahmin edilmektedir.

Çizelge 1.1.1. Fosil Yakıtların Dünya'daki son durumu (BP, 2012)

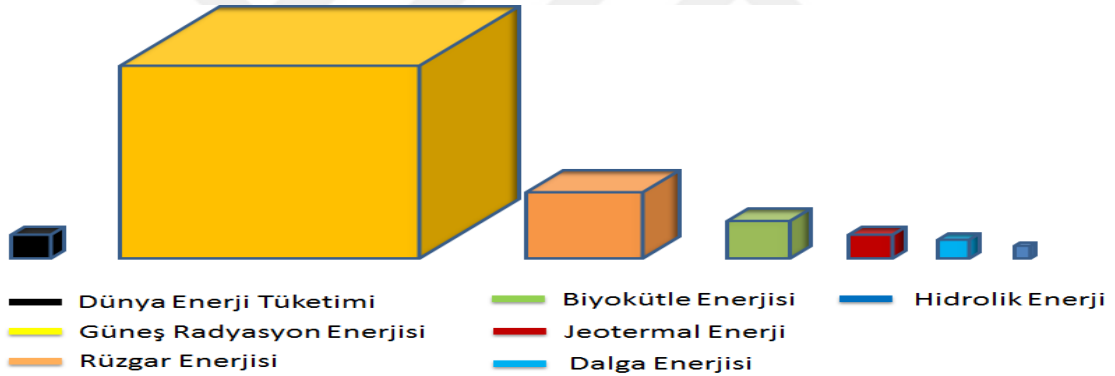
Kaynaklar	Dünya Rezervi (2011)	Dünya Rezervlerinin Kullanılabilir Süreleri (Yıl)	Dünya Fosil Yakıt Değerleri (2011)	
			Üretim(Mtep)	Tüketim (Mtep)
Petrol (Milyar ton)	225,4	54	3995,6	4059,1
Doğalgaz (Trilyon m ³)	208,4	64	2954,8	2905,6
Kömür	Taş Kömür	404,76	3955,5	3724,3
	Linyit	456,18		
TOPLAM			10905,9	10689

“Dünya ülkeleri bundan 30 yıl öncesine oranla % 30 daha fazla enerji tüketmektedir. Tahminlere göre 2020 yılında bu gereksinim % 65, 2050 yılında ise % 250 daha fazla olacaktır.” (Sev, 2009) Enerji talebindeki ve yakıt çeşidi seçimindeki uzun dönemli değişimlerde etkili olan diğer bir husus ise enerji piyasası dinamiklerinin gelişmekte olan ülkelere bağlı olarak değişim göstermesidir. Uluslararası Enerji Ajansı (UEA) verilerine göre birincil enerji talebindeki OECD-dışı ülkelerin payı “1990 yılında % 46 iken, 2011 yılında % 57’ye ulaşmıştır ve bu artışın devam ederek 2035 yılında % 66 olması beklenmektedir” (Sektör Raporu, 2013). Fosil yakıtların büyük bir hızla tükenmesine karşın dünyadaki enerji ihtiyacı giderek artmaktadır. Bu durum ise daha yüksek ısı veriminde çalışan yakma tesisleri sisteminin ve mevcut sistemlerde ise iyileştirmeler yapılarak yakıt tasarrufu sağlanmasının sürdürülebilirlik açısından zorunlu kılmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı’nın 2008 Dünya Enerji Görünümü kitabı içerisinde yapmış olduğu çalışmada, Sera etkisi sebebiyle yerküredeki mevsim sıcaklığındaki 3°C sıcaklık artışını sınırlandırmak için “550 ppm Senaryosu” ve ayrıca 2 °C sıcaklık artışını sınırlandırmak için de “440 ppm Senaryosu” hazırlanmıştır (IEA, 2008). Bu senaryo önümüzdeki yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının artırılmasına yönelik çalışmaların ve enerji verimlilik çalışmalarının daha da hızlandırılacağını göstermektedir. İklim değişikliği ve enerji kaynaklarının sürdürülebilirliği açısından fosil kaynaklar insanlık için tehlike arz etmektedir. Bu krize çözüm olarak gelecek 10 yıllık süreler içerisinde sürekli ve büyük ölçekte yenilenebilir enerji kaynaklarından daha çok faydalanılmak gerekir. “Bu bağlamda fotovoltaik güneş hücre teknolojisinin dünyanın iklimini istikrara kavuşturmak için önümüzdeki yıllar

boyunca yılda en az % 20 oranında sürekli büyütülmesine ihtiyaç duyulacaktır ki bu da 2050 yılına kadar en az 10 TW_p gücünde PV kurulumuna neden olacaktır” (Mellikov, 2011).

1.2. Güneş Enerjisi

Yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde güneş enerjisi kaynaklı enerji dönüşüm sistemleri göz önüne alındığında, güneşten yeryüzüne gelen foton enerjisi $3 \times 10^{34} \text{J}$ olduğu düşünüldüğünde, bu değer 10000 kez enerji talebini karşılayabilir. Bir başka deyişle, yeryüzünün yalnızca % 0,1'i ortalama % 10 verimle çalışan güneş enerji dönüşüm sistemiyle donatılırsa, tüm dünyada enerji talebi yalnızca güneş enerjisi ile karşılanabilir. Şekil 1.2.1. 'de yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılabilir enerji birbiri ile mukayese edilmiştir. Bu mukayese incelendiğinde güneş enerjisi potansiyeli diğer yenilenebilir enerji kaynaklarına göre kat ve kat daha fazladır (IEA, 2013).



Şekil 1.2.1. Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Potansiyeli (Flammersberger, 2010)

Güneş kara cisim modellemesi ile modellenmesine rağmen, ideal bir davranım sergilemez. Bu yüzden güneş enerjisi spektrumları siyah dalga olarak atmosfer tabakasına çarpar. Bu spektrumların güç yoğunluğu 1353W/m^2 olarak hesaplanır. Bu değer atmosfer kütesinin (AM) 0 olduğu yani, AM0 değeri için geçerlidir. Atmosfer tabakasındaki gaz yoğunluğu sebebiyle gelen elektromanyetik ışımaya bu tabakada yansır veya absorblanır. Bu yüzden yeryüzüne gelen foton enerjisinin güç yoğunluğu AM1,5 değeri göz önüne alınarak, gelen spektrumların açısı 48° olarak baz alınır. Bir güneş hücresinin verimlilik değerleri test edilirken, standart test koşulları AM1,5 katsayısıyla 1000W/m^2 güç yoğunluğu 25°C çevre sıcaklığı baz alınarak hesaplanır (Flammersberger, 2010; Wenham 2012).

1.3. Yarıiletken Teknolojisi Gelişimi

Yarıiletkenlerin keşfine değinecek olursak, ilk olarak, Michael Faraday tarafından 1833 yılında gümüş sülfid (Ag_2SO_3)'in sıcaklığın artışına bağlı olarak iletkenliğinin arttığı rapor edilmiştir. Bu durum metallere tamamen farklı elektriksel karakterizasyon değerine sahiptir. Böylece iletken ve yalıtkan malzemelerin yanında; sıcaklığa bağlı öz direnç değerleri ohmik olmayan davranış sergileyen, yarıiletkenler ortaya çıkmıştır (Lukasiak ve Jakubowski 2010).

Atom modellemesinin gelişimi ile birlikte yarıiletkenlik özelliğinin nasıl geliştiği üzerine çalışmalar devam etmiştir (Anonim, 2017). Teori üzerine bazı modellemeler gerçekleştirilmiştir. Bu modellerden bir tanesi de malzemelerin enerji seviyelerine göre oluşturulan band teorisi modellemesidir.

Bohr atom modeline göre, atom çekirdek ve dış kabuk yörüngelerinden belli enerji seviyelerinde oluşmaktadır ve bir elektron yalnızca bir yörüngede bulunabilir. İkinci olarak ise, bu elektronlar dışarıdan foton enerjisini soğurduğunda hareket yeteneği kazanır ve enerji seviyesi değişir. Ayrıca her bir yörüngede maksimum bulunabilecek elektron sayısı $2n^2$ olarak sırasıyla, 2, 8, 18 olarak değişir. Pauli dışlama ilkesiyle bu modelleme geliştirilmiştir. Pauli dışlama ilkesine göre iki elektron aynı kuantum durumunda bulunamaz. Modern alan teorisi ise s, p, d ve f orbitalleri olmak üzere yarı kabukların olduğunu söylemektedir. Bir atomun en dış kabuk bölgesindeki elektron sayısı atomun değerlik sayısını belirler. Bu en dış ve en yüksek enerji seviyesindeki kabuk, valans kabuğu olarak adlandırılır. Bu durum bir atom için geçerliyse, malzeme içerisindeki bütün atomlar da hesaba katacak olursak, valans kabuğundaki atomik orbitallerin örtüşmesinden dolayı malzemelerin elektriksel olarak iletkenlik değerleri değişebilmektedir. Bu durum band aralığı teorisi ile kolaylıkla açıklanabilir (Kakani, 2006).

Band aralığı, Valans bandındaki (VB) enerji seviyesi ile iletkenlik bandı (İB) arasındaki enerji seviyesinin farkı ile tanımlanmaktadır. Bu enerji farklılığı ise dış kabuktaki elektronun, çekirdeğin çekim etkisinden koparak serbest yük taşıyıcı haline uyarılması için gerekli olan iyonlaşma enerjisine eşittir.

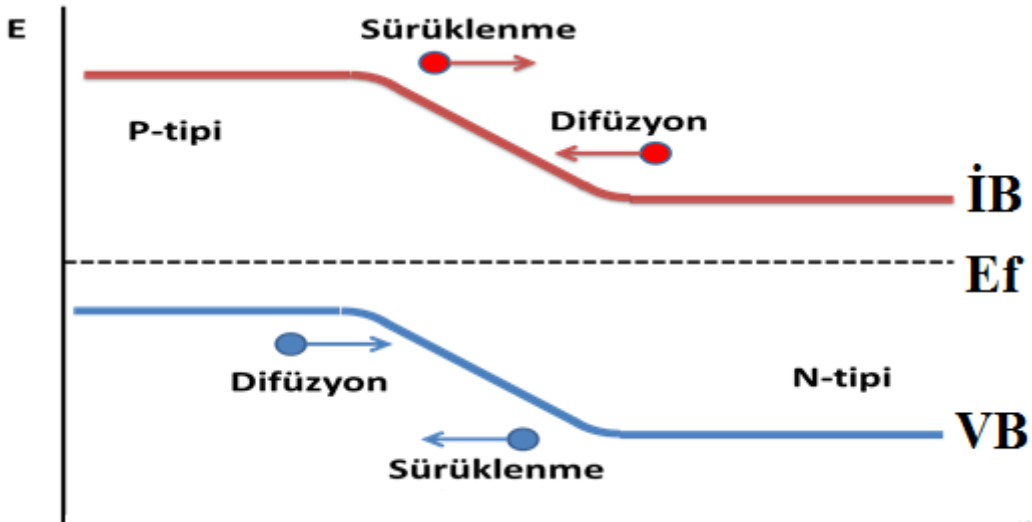
Boltzman sabitine göre elektronun 10^{23} farklı seviyede bulunma olasılığı vardır. Band aralığı malzemelerin iletkenliklerini belirlemede önemlidir. Band aralığı seviyesi 3 eV'

dan büyük yani geniş band aralığına sahip malzemeler yalıtkan olarak adlandırılırken, iletken malzemeler çok dar band aralığına sahip ya da bu iki bant seviyesi tamamen örtüşmektedir (Łukasiak ve Jakubowski, 2010).

Katı malzemelerin iletkenlik özelliğine göre sınıflandırırken, Fermi enerji seviyesi bant teorisinin açıklanmasında önemli bir parametredir. Fermi enerji seviyesi bir elektronun mutlak 0 derecede işgal ettiği kuantum seviyesi olarak adlandırılır. İletken malzemelerde iletkenlik serbest haldeki elektronların sürüklenmesiyle oluşurken yarıiletkenlerde enerji girişiyle serbest hale geçen elektronlar ve pozitif yüklü boşluklar ile oluşur (Shaheen, 2011). Doğal yarıiletkenleri güneş hücresi olarak kullanmak yerine yarıiletken malzemeler istemli olarak dışarıdan atom katkılama işlemiyle boşluk ve elektron konsantrasyonu değiştirilebilir ve çoğunluk taşıyıcılarının uyarılma enerjileri düşürülebilir. Bu katkılama işlemiyle p-tipi ve n-tipi yarıiletken malzeme elde edilir.

Şekil 1.3.1’de p-n eklem modellemesinin grafiksel anlatımı özetlenmiştir. Burada Φ_i , n ve p tipi yarıiletken arasındaki elektronun koparılması için gereken iş fonksiyonun gerilim değeri olarak tanımlanmıştır. P-n eklem bir araya gelmesiyle bant bükülmesi meydana gelmiş ve elektron ve pozitif yüklü boşlukların sürüklenme durumu oluşmuştur. Normalde n tipi yarıiletkende Fermi enerji seviyesi İB değerine yakın ve p tipi yarıiletkende ise Fermi enerji seviyesi VB değerine yakınken, eğer n-tipi ve p-tipi yarıiletken tipi iki malzemenin elektriksel olarak bağlantısı sağlanırsa bu durumda, pn eklem diyot modellemesi tanımlanabilir. Bu modellemeye göre, pn eklem diyotun oluşturulmasıyla iki eklem arasında elektronların İB ve VB seviyesinde bulunma durumuna göre Fermi enerji seviyesi farklılaşması olacağı için bu iki eklem termodinamik olarak aynı seviyede bulunmak isteyecektir ve iki eklem arasında bant bükülmesi meydana gelecektir. Bu durumda n tipi eklem İB seviyesindeki serbest elektronların konsantrasyonu p tipi eklem İB elektron konsantrasyonundan fazla olduğu için n tipi eklem bölgesindeki elektronlar İB seviyesinde hareket edecek ve p tipi eklemdeki elektronca fakir olan bölgeye yayılacaktır. Aynı şekilde p tipi eklem VB seviyesindeki serbest boşluk konsantrasyonu n tipi eklem VB boşluk konsantrasyonundan fazla olduğu için p tipi eklem bölgesinde boşluklar VB seviyesinde hareket edecek ve n tipi eklemdeki boşlukça fakir olan bölgeye difüze olacaktır. Bu şekilde oluşan elektron hareketine difüzyon akımı denilmektedir. Difüzyon akımlarının oluşmasıyla serbest taşıyıcıları pn eklem arasında nötral formda arındırılmış bölge oluşur. Bu bölge iki eklem arasında bantlar arası elektron geçisini kısıtlar. Difüzyon akımlarının meydana gelmesiyle n tipi eklem bölgesinde elektronca zenginleşmiş bölge

oluştugu için formal yük durumuna göre elektron verici bölge ve p tipi eklem bölgesinde boşlukça zenginleşmiş bölgede elektron kabul edici bölge oluşur. Bu iki bölge sırasıyla donör ve akseptör olarak adlandırılır. Böylece elektriksel alan kendiliğinden oluşur. Foton enerjisinin arındırılmış bölgeye çarpıp enerjisini aktarmasıyla arındırılmış bölgede uyarılma olur ve elektron ve boşluk etkileşimi ile dipol moment meydana gelir. Elektron-boşluk etkileşimine eksiton denilmektedir. Elektrik alan yardımıyla oluşan eksiton ayrışır. Elektriksel alana zıt yönde olmak üzere, n tipi eklem bölgesine donör aracılığıyla boşluk geçişi ve aynı şekilde p tipi eklem bölgesine akseptörler aracılığıyla elektron geçişi oluşur. Bu şekilde pn eklem diyot modellemesiyle n tipi bölgeden p tipi bölgeye elektronların ve p tipi bölgeden n tipi bölgeye boşlukların sürüklenmesiyle elektrik akımı elde edilerek fotovoltaik enerji dönüşüm sistemi modellenmiş olur. Bu şekilde oluşan elektronların eklemler arası hareketine sürüklenme akımı denilmektedir. Kısaca özetlemek gerekirse fotovoltaik enerji dönüşümü difüzyon ve sürüklenme akımlarıyla meydana gelir. Burada en önemli parametre eksitonların oluşma şartı olduğu için gelen foton enerjisinin eksitonları oluşturacak spektral enerji yoğunluğuna sahip olması gerekmektedir. Aksi takdirde eksitonlar oluşmayıp, gelen enerji pn eklem üzerinde form değiştirip, ısı enerjisi olarak açığa çıkabilir. Bu durumda yük taşıyıcıları eklem arası hareket edemeyip tekrar eski haline dönebilir (Berger 1996; Van Zeghbroeck ve ark., 2004).



Şekil 1.3.1. P-n Eklem Diyotlu Güneş Hücresi Modellemesi

1.4. Fotovoltaik Enerji Teknolojileri

Özellikle 1954 yılından itibaren birçok yarıiletken malzemedan güneş hücreleri üretilmeye başlanmıştır. Bu malzemeler içerisinde güneş hücresi üretiminde en önemli pazar payına sahip kristalin silisyum güneş hücreleridir. Si elementinin rezerv kaynağı bol olmasına rağmen, genel olarak doğada silisyum dioksit (SiO_2 , kuvars) halde bulunduğu ve saflaştırma işlemi oldukça maliyetli olduğundan bu güneş pillerinin maliyetini de yükselmektedir. Si güneş hücrelerinin en önemli avantajı Si malzemesinin toksik olmaması ve üretilen güneş hücresinin 20 yıldan daha fazla süre boyunca verimliliğın çok az değişmesidir (Glunz, ve ark., 2012). Si güneş hücreleri üretim teknolojisine göre incelenirse, monokristalin, polikristalin ve ince film silisyum hücreleri olarak üç gruba ayrılabilir. Bu üç grup içerisinde kıyaslama yapılacak olursa, polikristalin güneş hücreleri monokristalin güneş hücrelerine göre daha ucuz maliyetle üretimi gerçekleştirilebilirken, verimliliğı monokristalin güneş hücrelerine göre daha düşüktür. Bir diğer Si temelli güneş hücre teknolojisi ise amorf silisyum güneş hücreleridir. Üretim şekli itibariyle, kristalin morfolojide olmayan Si yaklaşık 1 mikron kalınlığında hücre haline getirilir bu yüzden Si ince film güneş hücresi olarak da adlandırılır. Amorf Si güneş hücrelerinin üretim maliyeti daha düşük olmasına rağmen verimlilikleri diğer Si temelli güneş hücrelerine göre daha düşüktür. Fakat yüksek sıcaklıkta enerji verimlilik kaybı diğer Si temelli güneş hücrelerine göre daha azdır (Reijenga ve Kaan, 2002). Si tabanlı güneş hücreleri düşük bant aralığına sahip olduğundan dolayı düşük enerjili fotonları soğuramaması ve bant aralığından daha yüksek enerjiye sahip fotonların ürettiğı ısı kaybından dolayı verimliliklerinin geliştirilmesi sınırlıdır (Wenham ve ark., 1996).

Kristalin silisyum hücreleri, genel olarak 100 mikron ve üzeri kalınlıkta üretilmektedir. Bunun sebebi olarak düşük soğurum katsayısına sahip olması gösterilebilir. Bunun yanısıra ışık tuzaklarının olması ve de yüzey ve yığın rekombinasyonlarının olması kristal silisyum güneş hücrelerinin verimliliğini sınırlandırmaktadır. Kristal silisyum güneş hücrelerinin verimlilik parametresini düşüren en önemli parametre ışık saçılmasıdır. Bu sebeple, kristal silisyum güneş hücrelerine alternatif olarak yine silisyum güneş hücrelerinin kalınlığının azaltılması ve böylece silisyum maliyetinin düşeceği ve yığın rekombinasyonlarının azalacağı düşünülse de Moore's Kuralına göre, yığın rekombinasyonlarının azalması yüzey rekombinasyonu ile paralel bir ilişki olduğu

için istenilen etki alınamamıştır. Bu kez yüzey rekombinasyonları artmış ve kırmızı ve yakın kızılötesi bölgede soğurum katsayısı azaltığı için verimlilikte ciddi bir düşüş yaşanmıştır (Petti ve ark., 2011; Kowalczewski ve Andreani, 2015).

Katkılama yöntemi ile elde edilen kristal silisyum gibi dolaylı indirekt bant aralığına sahip güneş hücreleri birinci nesil fotovoltaik enerji teknolojileri olarak adlandırılmaktadır. Bu teknoloji haricinde hücreleri ikinci nesil fotovoltaik güneş hücreleri olarak direkt bant aralığına sahip ince film güneş trend haline gelmiştir. Direkt bant aralığına sahip güneş hücrelerinin en önemli avantajı ise, gelen foton enerjisi artarken absorpsiyon katsayısının (α) indirek bant aralığına sahip yarıiletken malzemeye göre daha az değişim göstermesidir. Bu sayede güneş hücresi için kullanılan yarıiletken malzemenin kalınlığının azalması ile absorpsiyon katsayısının değişimi daha az olmaktadır (Seo ve Hoffmann, 1999).

İnce filmlerin Kristal silisyum güneş hücrelerine göre pek çok avantajlı yanları vardır.

- İnce filmlerin kristal fazı ve oryantasyonu büyütme tekniğine göre yönlendirilebilir ve filmin kalınlığı, mikro yapısı, kompozisyonu yine büyütme tekniği ile ayarlanabilir. Atomik büyüme prosesine göre, kuantum alan etkisi gözlemlenebilir (Wasa, K., ve ark., 2004).

İnce film için kullanılan malzemeler farklı kompozisyon ve kristal fazına göre elektriksel özelliklerinin değişmesinden ve yukarıda ince film için verilen örneklerden de anlaşılacağı üzere inorganik malzemeler ince film teknolojisinde rağbet görmektedir. Çoklu ikili ve üçlü fazların çekirdek kaynaşmasıyla kalkojen yapıda elde edilen malzemelerin yasak bant aralığı ayarlanabilir ve ideal band aralığına sahip yarıiletken malzeme elde edilebilir (Regulacio ve ark., 2016).

İnce filmlerin en önemli dezavantajlarından bir tanesi yarıiletken film elde etmek için kullanılan malzemelerden GaAs ve CdTe gibi malzemelerde Cd ve As gibi elementlerin toksik olması ve CIGS malzemesinde ise In ve Ga gibi elementlerin az bulunur dolayısıyla pahalı olmasıdır. Bu yüzden ince film teknoloji daha çok çevresel etkileri olmayan ve doğada bulunan elementlerden yarıiletken malzeme büyütülmeye odaklanmıştır. Bu bağlamda Cu-Zn-Sn-S elementleriyle dörütlü yapıda oluşturulan CZTS ince film teknolojisi üzerine çalışmalara yönelim olmuştur (Song ve ark., 2014; Jiang ve Yan 2014; Su'ait ve ark., 2015).

1.4.1. Boya Duyarlı Güneş Hücresi ve Çalışma Prensibi

İnce film ve silikon temelli güneş hücrelerine alternatif olarak, boya duyarlı güneş hücrelerinin hikayesi ilk olarak 1870'lerde fotoğrafçılık keşfine dayanan gümüş halojen tuzu ile pankromatik özelliğın bulunmasına dayanır. Fotoelektrokimyasal hücre olarak rapor edilen ilk çalışma 1960'da ZnO fotoanot ve klorofil pigmenti ile yapılan çalışmaya dayanır (Thomas ve ark., 2014). BDGH öncesi güneş hücrelerinde kullanılan Si, GaAs, CdS gibi fotokorozyona uğrayan ve kararlılığı düşük olan yarıiletken malzemeler yerine BDGH'lerinde TiO₂ ya da ZnO gibi yüksek bant aralığına sahip yarıiletken malzemeler boya molekölü ile duyarlaştırılarak yüksek kimsayal dirence sahip fotoelektrokimyasal hücreler üzerine çalışmalar yapan Gratzel ve O'Regan BDGH lerini ilk olarak 1991 yılında rapor etmişlerdir (O'regan ve Grfitzeli, 1991; Jasim, 2011).

BDGH düşük maliyetle üretimleri ve kolay üretim teknikleri ile üretilebilir olması, hücre enerji dönüşüm verimliliklerinin iyi olması geniş spektral ışınım bölgesinde enerji dönüşüm kabiliyetine sahip olması gibi özellikleri ile göz alıcı sahip üçüncü nesil güneş hücreleri teknolojisidir (Sridhar ve Freeman, 2011). BDGH'lerinde anot malzemesi olarak TiO₂ ucuz olması,toksik olmaması, görünür bölgede soğurum yapmayacak bant aralığına (3,2 eV) sahip olması gibi sebeplerden dolayı kullanılmaktadır (Jain, 1991).

BDGH çalışması için en önemli temel taşından olan geniş bant aralığına ve yüzey alanine sahip yarıiletken yüzeyine tutturularak yarıiletken malzemeyi yükselten boya molekölüdür. Boya molekölü gelen fotonu soğurarak iletkenlik bandı (İB) daki elektronu uyararak serbest hale geçmesini sağlar. Ru(II) içerikli Polipridil boya molekölü olarak ilk zamanlar kullanılmış ve bu boya üzerine gelişmeler kaydedilmiştir. Bu boya molekölüleri arasında en çok kullanılan Nazurittin tarafından geliştirilen N-719 olarak isimlendirilen boya molekölüdür. (Jasim, 2011; Ellis-Gibblings, ve ark., 2012).

BDGH'lerinin çalışması için önemli olan diğeri yapıtaşı boya molekölünün şarjı ve anot (ÇE) ve katot (KE) elektrotları arasında yük iletimini sağlayan redoks elektrolitidir. Sıvı formdaki redoks elektroliti BDGH fotovoltaiik performansını önemli derecede etkiler. Bu yüzden ideal redoks elektroliti düşük viskozite ve yüksek iletkenlik gibi özellikler dışında şu özelliklere de sahip olmalıdır;

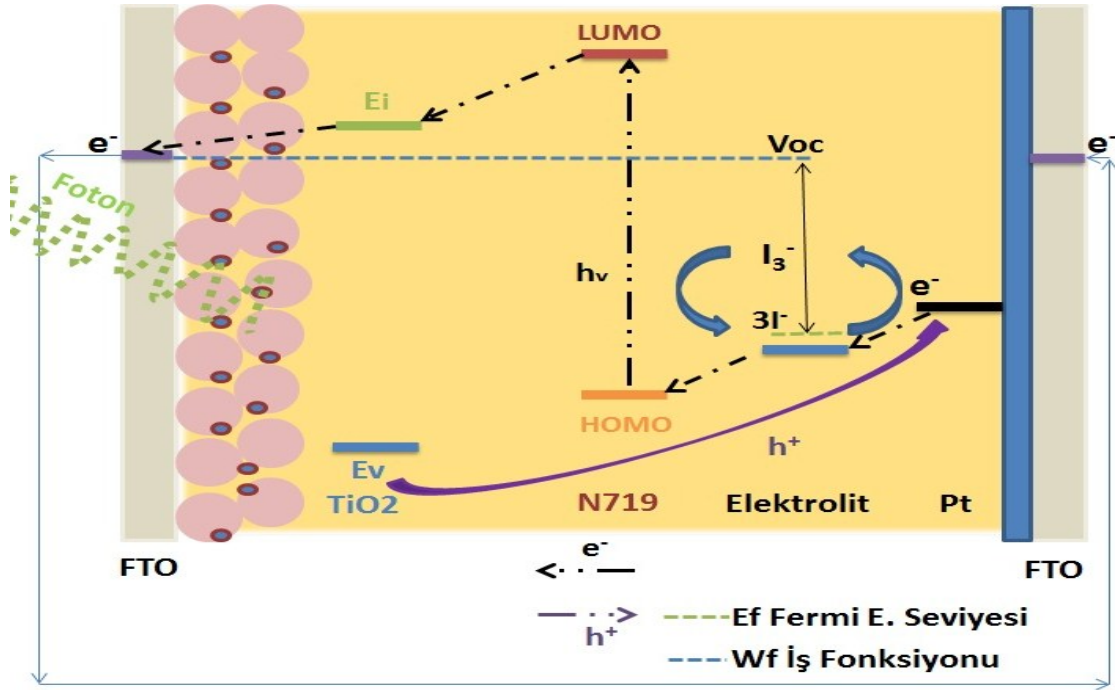
- Redoks elektrolitinin redoks potansiyel değeri yükseltgenmiş formdaki boya molekülünün potansiyel değerinden boya molekülünü daha fazla yenileyebilmek için negatif bölgede olmalıdır.
- Arayüzey rekombinasyonları düşük olmalıdır.
- Gelen fotonu soğurmayacak band aralığına sahip olmalıdır.
- KE arayüzeyinde hızlı elektron transfer kinetiğine sahip olmalıdır.
- Mümkün olduğu kadar korozif olmamalıdır ve iyi fotoelektrokimyasal kararlılığa sahip olmalıdır (Wang ve Wang, 2010; Yu, 2012; Wu ve ark., 2015).

Sıvı elektrolit olan, iyodit/triiyodür (I^-/I_3^-) redoks elektroliti BDGH için ilk başlarda kullanılmaya başlanmış ve üstün performansından ötürü halen kullanılmaktadır (Wu ve ark., 2015).

BDGH'sinin fotoakım üretilmesi için öncelikle kullanılacak malzemelerin enerji bant seviyelerine göre iyi bir tasarım yapılması gerekmektedir ve bu tasarım basamak şeklinde olmalıdır. Daha önce bahsedildiği gibi, BDGH'lerinde ilk adım gelen foton enerjisinin boya tarafından soğurulmasıdır. Bu uyarım için gerekli enerji foton tarafından karşılanmak zorundadır. Boya molekülünün uyarılmasıyla birlikte, en yüksek işgal edilmiş moleküler orbital (HOMO) seviyesindeki elektron en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) seviyesine yükselir. Boyanın LUMO seviyesi TiO_2 anodun İB seviyesinden yüksek olduğu için, duyarlaştırılmış boya üzerinden TiO_2 pasta üzerine elektron konsantrasyon gradyanına bağlı olarak elektron transferi gerçekleşir. Boya molekülü bir elektronunu kaybettiği için boşluk oluşturur ve bu boşluk, redoks kabiliyeti olan elektrolit tarafından tekrar indirgenerek boya molekülü nötral hale gelir. Elektrolit çiftleri ise katot tarafından indirgenir. Dış devre kontak alınmasıyla elektron akışı gerçekleştirilmiş olur. BDGH'sinin elektron transfer aşamaları gösterilmiştir. Bu şekle göre elektron iletim basamakları şu şekilde sıralanabilir:

- $D+h\nu \rightarrow D^*$ Boyanın uyarılması
 - $D^* \rightarrow D^+ + e^-$ TiO_2 İB seviyesine elektron geçişi ve boyanın yükseltgenmesi
 - $2D^+ + 2I^- \rightarrow 2D + I_2$ Yük geçişi ile boyanın indirgenmesi, elektrolit yükseltgenmesi
 - $I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$ Yük yenilenmesi, iyon göçü
 - $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$ Katot tarafından e^- transferi ile tri-idodit indirgenmesi
- (Murakami ve Grätzel, 2008; Kim ve Ryu, 2012).

Tipik bir BDGH şematik çizimi ve çalışma prensibi Şekil 1.4.1.1.'de gösterilmiştir.



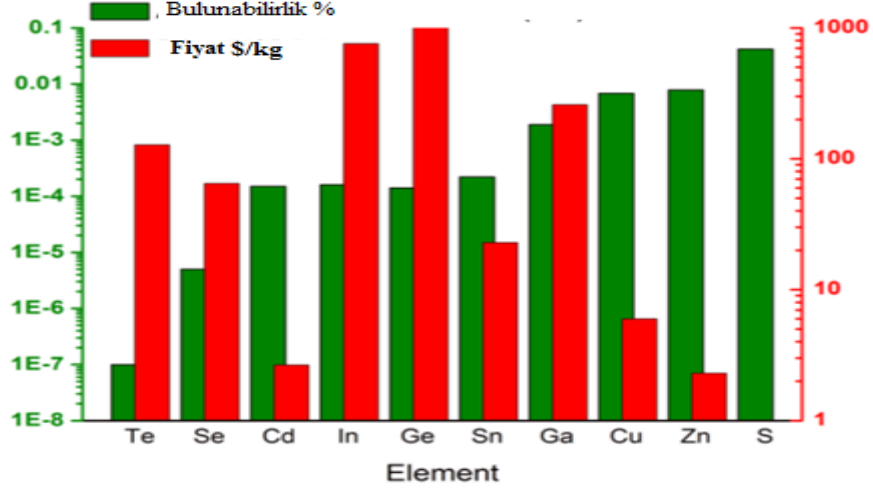
Şekil 1.4.1.1. BDGH'lerinin genel çalışma prensibi

Elektron yük iletimi ve rekombinasyonlar BDGH'lerin enerji dönüşüm verimliliğini etkileyen önemli unsurdur. Bu unsur difüzyon uzunluğu ile doğrudan orantılıdır. Difüzyon uzunluğu genel olarak 5-20 nm arasında değişmektedir. BDGH lerinde uyarılmış boya molekülünün TiO_2 üzerine elektron iletimi sağlarken elektron iletiminin çok hızlı olması BDGH'leri için oldukça önemlidir. Boya/ TiO_2 ara yüzeyinde elektronik çiftleşme görülür. Bu süre femtosaniye ile pikosaniye mertebesindedir. Uyarılmış boya molekülü TiO_2 LUMO seviyesine elektron zerk ederken, yükseltgenmiş halde kalabilir ya da ara bölgede tuzaklanabilir. TiO_2 üzerinden anot elektrodu üzerine elektron toplanması ise milisaniye mertebesinde boya yenilenmesi ise nanosaniye merbesinde olmalıdır (Thomas ve ark., 2014).

1.5. BDGH'lerinde Karşıt Elektrot Olarak CZTS Kullanımı

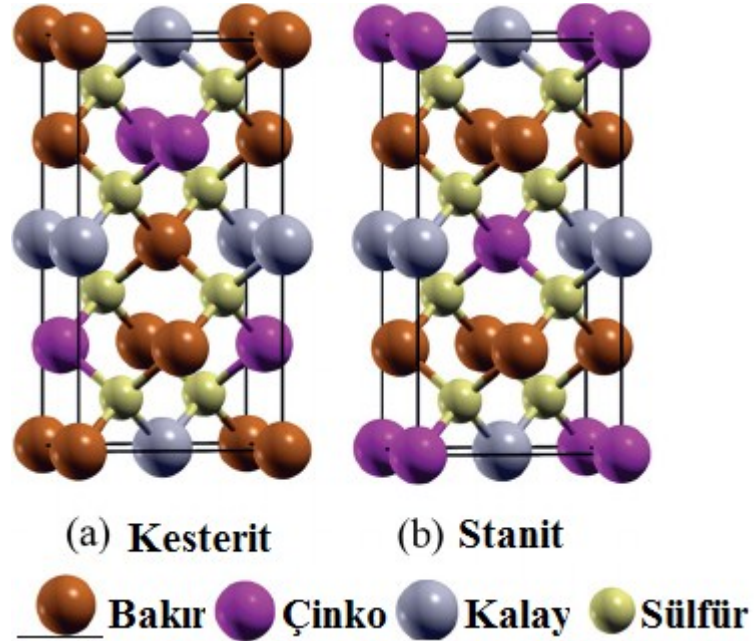
BDGH'leri ile fotovoltaik enerji üretimi 1991 yılında Gratzel tarafından TiO_2 üzerine yapılan çalışma ile rapor edilmesiyle birlikte son yıllarda BDGH'leri düşük üretim maliyeti, yüksek verimlilik, kolay üretim süreçleri gibi avantajlı özellikleri sebebiyle araştırma konusu yeni bir akım haline gelmiştir. (O'regan ve Gratzel, 1991; Chandramohan ve ark., 2010).

Bu bağlamda Pt malzemesinin pahalı ve az bulunur olması sebebiyle Pt' e alternatif olarak, doğada bol bulunan elementlerin kolay ve ucuz büyütme teknikleri ile büyütülüp BDGH'lerinde KE olarak kullanımı stratejisi üzerine çalışmalar rapor edilmiş ve edilmeye devam etmektedir (Tjong, 2013; Fan ve ark., 2015; Singh ve ark., 2017). Bugüne kadar BDGH'lerinde KE olarak Pt yerine iletken polimer, karbon temelli malzemelerle yapılan çalışmaların yanısıra, bu malzemelere göre inorganik malzemeler büyütülebilir yarıiletken malzeme türünün bol oluşu ve ayrıca inorganik malzemelerin doğada bulunabilirliğinin bol oluşu ve bu sebeple düşük hammadde fiyatının oluşu, yüksek elektroaktiviteye sahip olması, modifikasyonlarının kolay olması ile eşsiz özelliklere sahiptir. Bu yüzden BDGH'lerinde Pt yerine karşıt elektrot olarak inorganik malzemelerle oluşturulan metal karbitler, nitritler, oksitler ve sülfürler ve aynı zamanda yeni sınıf olan üçlü, dördü, beşli kalgojenit bileşikler ile birçok çalışma rapor edilmiştir (Özel ark., 2016). Bu tür inorganik bileşikli yarıiletken içerisinde ince film olarak en çok CdTE, CIS, CIGS, ve CZTS filmleri kullanılmasına rağmen Cd elementinin toksik olması ve In elementinin az bulunması sebebiyle bu elementleri içeren yarıiletken malzemeler üzerine çalışmalar gelişim gösterememiştir. Dolayısıyla daha çevreci ve bol bulunur elementlerde büyütülen yarıiletken malzemeler üzerine çalışmalar odaklanmıştır (Song ve ark., 2014; Su ve ark., 2015). CZTS (Bakır-Çinko-Kalay-Sülfür) gibi inorganik malzemeler, bu amaca ulaşmak için umut vadeden malzemelerin başında gelmektedir. CZTS temel olarak CIS yarıiletken malzemesindeki ideal kafesi oluşturan iki In elementi yerine izoelektrik olarak Zn ve Sn elementlerinin yapı içerisine difüze olma fikriyle türetilmiştir. Böylece aynı elektriksel özelliklere sahip yarıiletken malzeme bol bulunur ve ucuz elementler ile türetilmiş olur (Kattan ve ark., 2015). İnorganik yapılu CZTS filmi, doğada kolay bulunabilir olması ve toksik olmaması sebebiyle çok iyi özelliklere sahiptir (Su ve ark., 2015; Chen ve ark., 2009). Şekil 1.5.1.'de ince film yarıiletken malzeme üretebilmek için kullanılan inorganik elementlerin doğada bulunabilirliği ve hammadde maliyeti gösterilmiştir. Buna göre çok CZTS yarıiletken malzemesi çok daha ucuz fiyata büyütülebilmektedir.



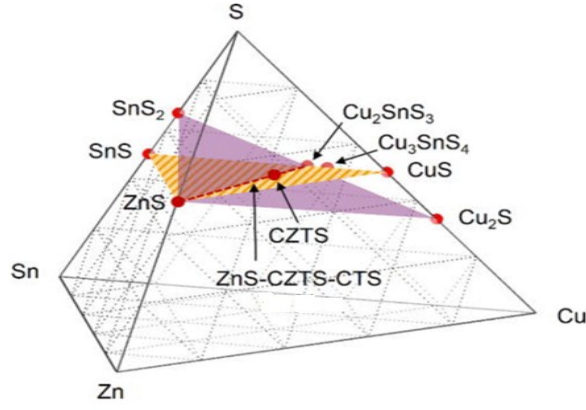
Şekil 1.5.1. Elementlerin bulunabilirlik ve fiyat karşılaştırması (Jiang ve Yan, 2013).

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ yapısı tetragonal, ortorombik, kübik gibi birim hücrelerden oluşabilirken, kesterit faz yapısına sahip birim hücre en kararlı hale sahiptir (Schorr ve ark., 2009). Şekil 1.5.2. 'de Kesterit ve stanit yapısındaki tetragonal yapının yönelimi belirtilmiştir. Bu yapılar, sülfür anyonlarının katyon grupları ile birleşmesiyle kübiğe yakın yapı oluşur ve benzer yapıdaki çinko-sülfür yapısı içerisine girişimi ile tetragonal yapı oluşur. Kesterit ve stanit yapısındaki farklılık katyon gruplarının farklı dizilimleri ile alakalıdır.



Şekil 1.5.2. Kesterit ve Stanit faz yapılarının tetragonal birim hücresi (Song ve ark., 2014)

Faz stabilitesinin kontrolü CZTS filminin geliştirilmesi için önemlidir. CZTS yapısının oluşabilmesi için stokiyometrik oranın ayarlanmasının zor olması ve metal katyonlarının sülfür ile etkileşimi ve çekirdek kaynaşması için tavlama işlemi gerektiği için Cu-Zn-Sn-S dörtdü yapısının oluşumu kontrolü için sisteminin benzeşimi, dört bileşenli ve dört boyutlu diyagram ile yapılır. Bu diyagram sahte üçlü faz diyagramı ile basitleştirilir. Şekil 1.5.3.'de CZTS oluşumunun kontrolü için diyagram modellemesi gösterilmiştir. Metalik katyonların boşlukları sülfür anyonu ile etkileşimi faz diyagramının kontrolü için önemlidir. Diyagram üzerinden görüleceği üzere, çok dar bir bölgede CZTS oluşumu görülmekte olup CZTS dörtdü yapısı dışında görülen ikincil ve üçüncül fazlar ise güneş hücresi karakteristiğine farklı boyutlarda etki etmektedir. (Malerba, 2014). CZTS oluşumunda ikincil fazlar oluşumun kontrolü yüksek verimle çalışan güneş hücrelerinin yapımında önemlidir. Bakırca zengin CZTS filmlerinde tavlama işlemi ile birlikte malzemenin kristal boyutu artmasına rağmen Cu-S ve Cu-Sn-S bileşikleri gibi yüksek iletkenliklerinden dolayı bant aralığı düşük olduğu için CZTS filmlerinde paralel direnç oluşturmakta hücre enerji dönüşüm verimliliğine olumsuz etki eder (Flammersberger, 2010; Malerba, 2014; Dang ve ark., 2015). Literatürde çinkoca zengin CZTS filmlerin, CZTS filmlerinde görülen kusurların çoğunluğunun bakır katyonu kaynaklı olduğu için (CuZn ters yerleşimi) enerji dönüşüm verimliliklerinin yüksek olduğu belirtilmesine rağmen, Alttaş üzerine biriktirilen aşırı çinko CZTS kafesi içerisine difüze olamaz ve ikincil fazdaki ZnS yapısını oluşturur. ZnS fazı yüksek bant aralığına sahip bir yarıiletken malzeme olduğu için (3.54 eV) filmin iletkenliğini düşürmekte ve verimliliğe olumsuz yönde etki etmektedir. (Li ve Hao, 2015; Altamura ve Vidal, 2016). CZTS sistemlerinde olası bir diğer ikili faz 2.2 eV' lik bir bant aralığına sahip bir n-tipi yarıiletken Sn_xS_y 'dir. Büyük miktarda mevcut olursa, CZTS'ye zıt polariteye sahip ikinci bir diyot oluşturabilir ve bu da kısa devre akımlarına yol açarak taşıyıcı toplanmasına engel olur ve dolmuş faktörünü azaltır. Ayrıca tavlama işlemi sırasında yüksek sıcaklıklarda SnS fazının buharlaşması sonucu ortam basıncının artmasına sebep olur (Malerba, 2014; Ren ve ark., 2017).



Şekil 1.5.3. CZTS sanki dörütlü yapısı (Lund ve ark., 2014).

1.6. Elektrokimyasal Biriktirme Yöntemi

CZTS ince filmlerin sentezi için kullanılan yöntemler içerisinde vakum sistemli olanlarının (buharlaştırma, darbeli lazer üretim, vb.) pahalı olması, film büyütme işlemlerinin uzun sürmesi, fazla enerji tüketmesi vb. gibi dezavantajları bu tekniklerle üretim maliyeti fazladır. Ayrıca bu yöntemler ile büyütülmüş CZTS filmlerinin kalitesi iyi olmasına rağmen ince film teknolojisi olarak ulaşabildiği maksimum verimlik değerleri %4,13 ile %8,58 olarak değişim göstermesi ile pahalı yöntemlerden olan bu vakumlu büyütme tekniklerinde kayda değer ilerleme kaydedilememiştir (Shin ve ark., 2013; Byeon ve ark., 2013; Feng ve ark., 2016).

Pek çok yöntem laboratuvar şartlarında iyi çalışmasına rağmen bu yöntemleri endüstri standartlarında uygulamak kimi zaman mümkün olmamaktadır. CZTS yarıiletken malzemesi için bu uygulamalar karmaşık ekipman gerektirir ve çok pahalıdır. Bu yüzden CZTS üretim tekniklerinden bir tanesi de elektrobiriktirme yöntemidir. Ayrıca laboratuvar şartlarındaki küçük depolama alanından ticari seri üretimde gerekli olan geniş depolama alanına geçişte skala ölçeklendirmesi iyi bir yöntemdir (Paunovic ve ark., 2006; Pawar ve ark., 2009; Ahmed ve ark., 2012).

CZTS üretimi için uygulanan elektrokimyasal biriktirme diğer üretim tekniklerine göre şu avantajları vardır;

- kolay uygulanabilir,
- oda sıcaklığında çalışılması imkanı vardır.
- yüksek enerji dönüşüm verimliliğine imkan sağlar

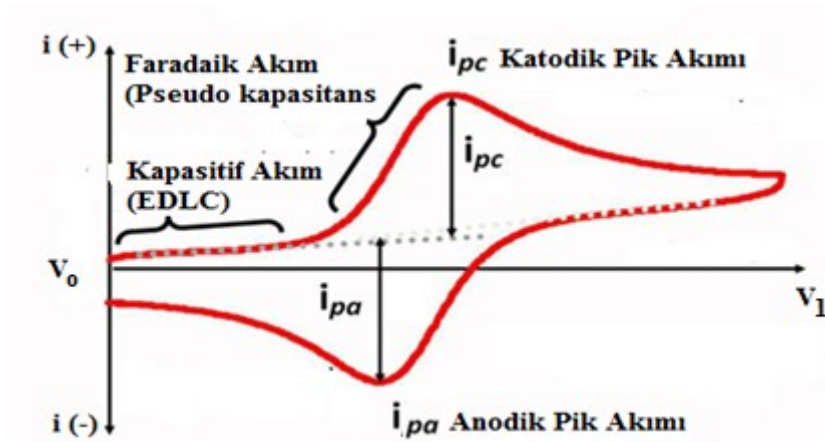
- düşük malzeme kullanımı ile toksik olmayan çözücüler ve reaktifler kullanarak düşük maliyetle üretim gerçekleştirilebilen dolayısıyla düşük üretim maliyetiyle seri üretim gerçekleştirilebilir. (Farinella ve Sunseri 2014; Tlemçani ve Abd-Lefdil, 2014)

Elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle CZTS gibi ince filmleri oluşturan bileşikler sıcaklık parametresine ihtiyaç duymadığından termal stresler olmadan alttaş üzerine biriktirilebilir. Ayrıca tutunma, gözeneklilik gibi istenilen parametreler elde edilip, istenilen kalınlıkta biriktirme gerçekleştirilir. Bu yöntemin en önemli avantajı ise kalınlık kontrolünün yapılabilmesi (Tlemçani ve Abd-Lefdil, 2014) ve yan ürünlerinin ve kirliliklerin oluşumunun az olması, alınabilmesi olarak söylenebilir (Roncali, 1992).

Kullanılan yöntemden kuramsal olarak bahsedecek olursak, elektriksel ölçümlerle iyonik tepkimelerin incelenmesinde kullanılan deneysel düzeneğin ana parçasına elektrokimyasal hücre denir. İyon transferinin gerçekleştiği tepkimelerle kimyasal enerjiyi, elektriksel enerjiye çeviren elektrokimyasal hücelere galvanik hücre ya da kimyasal pil denilirken tam tersine elektrolitik hücre ise devre üzerinden dışarıdan aldığı elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştüren hücelere denilmektedir. Daniel kimyasal pilinde devreden akım geçmezken bir kimyasal pilin iki elektrodu arasındaki elektriksel potansiyel farka elektromotor kuvveti denilir. Potansiyometri devresi üzerinde reosta yardımıyla direnç azalmasıyla beraber potansiyel fark artar ve bu fark elektromotor kuvvetlerinden fazla olduğu zaman Daniel kimyasal pili elektrolitik hücre gibi davranmaya başlar. Böylece akımın yönüne bağlı olarak anot üzerinde indirgenme görülebileceği gibi, yükselgenme de görülebilir (Sarıkaya, 2004). Elektrokimyasal biriktirme işlemi için temel olarak elektrolitik hücre sisteminde olan potansiyostat cihazı ve üç elektrotlu sistem metodu ile gerçekleştirilecektir. 3 lü elektrot sisteminde kullanılan elektrotlardan, ÇE biriktirmenin gerçekleştiği elektrottur. Uygun gerilim verilmesiyle birlikte istenen malzeme yüzeye kaplanabilir. KE görevi elektrolit içerisindeki iyonların kaplanması ile elektrolit içerisine elektron akışı sağlayarak elektronlara havuz oluşturur. RE ise ÇE üzerindeki gerilim baz alınarak, potansiyel kontrolü sağlanır ve sürekli sabit bir akım oluşması sağlanır. Referans elektrot olarak Standart hidrojen elektrodun (SHE) elektrot potansiyel değeri baz alınarak diğer yarı hücrelerde gerçekleşen yarıtepkimelere göre nernst elektrot potansiyelleri bulunabilir ve 3 elektrotlu sistemlerde RE olarak kullanılabilir. 3 elektrotlu sistemlerde referans elektrot genelde Ag/AgCl, kalomel, Ag/Ag₂SO₄ gibi metal ve çözünmeyen metal-anyon tuzu ile bu metale ait anyon grubunu içeren asit ya da tuz çözelti ortamı yarı hücreler

kullanılır. KE olarak ise Pt, camı karbon grafit gibi elektrokimyasal reaksiyona katılmayan mazlemeler tercih edilir (Cebe, 2006).

Elektrobiriktirme yöntemi olarak birçok yöntem mevcuttur. Bu metodlardan birisi, döngülü voltametri (CV) yöntemidir. CV yöntemi redoks sistemlerini incelemek için kullanılan elektroanalitik bir tekniktir. Redoks çiftleri ararken elektrot potansiyelinin hızla taranmasını sağlar. Ölçüm, belirli bir başlangıç potansiyelinde (V_0) başlar ve sabit bir tarama hızında belirlenen bitiş potansiyeline (V_1) gidecektir. Potansiyel V_1 ' e ulaştığında, daha sonra V_0 'a geri dönecektir Döngülü voltametrimin tipik bir örneği Şekil 1.6.1.' de görülmektedir. CV metodunda, çoklu CV örnekleri alındığında grafiğin tepeleri potansiyellerin artması veya x ekseninde kayması ÇE üzerinde oksitlenme ya da indirgenmenin meydana geldiğini gösterir (Rejaiba ve Matoussi, 2016). Ayrıca CV yöntemi ile ÇE üzerindeki filmin çift tabaka kapasitans ve pseudo kapasitans değerleri hakkında bilgi edinilebilir. Pozitif akım kısmında yükseltgenmeye bağlı anodik pik akımı gözlemlenirken, negatif akım kısmında indirgenmeye bağlı katodik pik akımı gözlemlenir. Faradaik olmayan akımlar (kapasitif akım), ÇE ve elektrolit yüzeyleri arasında elektriksel çift tabaka oluşması sebebiyle gerçekleşir. Bir elektrolite daldırılmış olan elektrota devre yardımıyla potansiyel uygulandığında iki elektrot arasında oluşan elektriksel alan ile elektrot yüzeyindeki akımı artırıcı veya azaltıcı etki yapar. Çözelti ortamındaki iyonik iletkenlikle elektrot çevresindeki karşıt iyonlar toplanmaya başlar ve toplamda ilk olarak, iyonların çok yoğun olduğu Helmholtz bölgesi (bu bölgede elektrot yüzeyinden uzaklaştıkça potansiyel doğrusal olarak azalır,) ve ikinci olarak termal ve elektriksel etki altında iyonların kısmen yoğun olduğu difüzyon bölgesi (burada potansiyel azalması eksponensiyeldir) iki ayrı faz bölgesi oluşur (Hatay, 2010).



Şekil 1.6.1. Farklı tarama hızlarında geri döndürülebilir bir sistem için tipik voltametri. Kesikli çizgiler, indirgeme veya oksitlenmenin nerede gerçekleştiğini gösterir.

Elektrokimyasal biriktirme tekniğinde sistemin analizinin yapılabilmesi için pek çok elektroanalitik metod kullanılmaktadır. Bunlardan birisi de zamana bağlı akımsal metoddur. Önceden CV yöntemiyle iyonların reaksiyon verme gerilim aralıkları tayin edilir ve belirlenen sabit potansiyel değerine karşılık belirli süre aralığında sisteme akım verilir. Tek adımlı elektro-biriktirme yönteminde temel amaç, çözelti içerisindeki KE ile ÇE arasındaki potansiyel gerilim sebebiyle oluşan elektriksel alan sebebiyle katyonların indirgenerek FTO yüzeyine tutunmasını sağlamaktır. Böylece belirlenen gerilim altında elektrokimyasal yöntemle FTO üzerinde C-X-T-S elementleri birikeceği gibi S içerikli CXTS ikincil fazların birikmesi sağlanabilir. Bu şekilde elektrobiriktirme yöntemiyle Cu_2S , SnS , ZnS gibi yapılar oluşacaktır. Fakat dörtlü yapıdaki CXTS yapısının oluşması için, ayrıca tavlama işlemi gerekmektedir.

Elektrobiriktirme tekniği ve biriktirme sonrası tavlama işlemi üzerine çalışmalar 1970 yılından itibaren devam etmektedir ve güneş hücresi verimliliği hızlı bir şekilde giderek artmaktadır. CZTS ince filmin üretilmesinde uygulanan elektrobiriktirme yöntemi sulu çözelti içerisindeki katyon gruplarını indirgeyerek FTO üzerinde biriktirme prensibine dayanır. Diğer yöntem ise iki adımlı elektrobiriktirme yöntemidir. Bu yöntemde elektrobiriktirme yapılacak çözelti ortamında C-Z-T katyon grupları bulundurulur ve alttaş üzerine potansiyel yardımıyla biriktirilir. İkinci adım olarak tavlama işlemi sülfür ortamında gerçekleştirilerek, sülfür elementinin alttaş içerisine penetre olması sağlanarak, tavlama süresi ile birlikte sırasıyla ikincil üçüncül ve son olarak dörtlü CZTS yapısının oluşturulması sağlanır.

Her iki yöntem kıyaslandığında literatürde uyumsuzluk söz konusudur. Sülfür elementinin çözelti ortamında bulunması ile daha küçük tanecikler elde edildiği söylendiği gibi sülfür ortamında yapılan elektrobiriktirmede tanecik boyutunun arttığını rapor eden çalışmalar mevcuttur. Fakat sülfür ortamında yapılan elektrobiriktirme yönteminde daha kalın ve homojen filmler elde edildiği konusunda uyumlu sonuçlar da rapor edilmiştir (Jeon ve ark., 2011; Song ve ark., 2014; Eslamian, 2017).

Tek adımlı yöntemde görülen en önemli problem, alttaş üzerine biriken Cu-Zn-Sn katyonları yeteri kadar S atomu ile bağ kuramamasından kaynaklanır. Bu yüzden sülfür atomunun metal grupları ile bağlanmasına izin verebilmek için tavlama işlemi optimizasyonu gerekebilir. Ayrıca iki adımlı yöntemde de bu problem görülmesine rağmen tek adımlı yöntemde çözelti ortamı kompozisyonunun ve çözelti sıcaklığının

ayarlanması uygulanan potansiyelin ayarlanması gibi parametreler CZTS stokiyometrisi ve faz yapısı açısından çok önemlidir. Ayrıca tavlama işlemi inert gaz ortamı altında yapıldığından film oksitlenmesi engellenmektedir. Tek adımlı yöntemde tavlama işlemi azot ortamında yapıldığından, tavlama sonrası kristallenmenin düşük olduğu ve alttaş üzerinde sülfür miktarının düşük olduğu gözlemlenmiştir. Sülfür elementi stokiyometrik olarak CZTS kristal kafesinin büyük bölümünü oluşturduğu için sülfür kaybını ve oksitlenmeyi engellemek için tavlama işlemi diğer inert gazlardan biri olan argon, hidrojen sülfür veya sülfürce zengin ortamda yapılmaktadır (Pawar ve ark., 2011; Muhunthan ve Singh, 2017; Lin ve ark., 2013).

Elektrobiriktirme sırasında öne çıkan en önemli problemler ise, çözelti ortamındaki iyonların farklı indirgenme potansiyeline sahip olmasından dolayı alttaş üzerine biriktirilen element ve bileşiklerin kompozisyonlarını ideal stokiyometrik orandan farklı olabilmesidir. Bu durumu önlemek için kompleks ajan kullanılmasına rağmen iyonların iyon transfer kinetiğinin farklı olması önemli bir etmendir. Bu sebeple elektrobiriktirme yöntemi ile Cu düşük indirgenme potansiyeline sahip olması sebebiyle bakırca zengin CZTS ince filmi elde edilir. Bu durumun güneş hücresi verimliliğine olumsuz yönde etki ettiğini daha önce belirtmiştik. Bu durumu önlemek için çözelti içerisindeki stokiyometrik oranlarla oynanması gereklidir. Fakat bu durumda bazı istenmeyen durumlar da ortaya çıkacaktır. Çinkoca zengin CZTS ince filmi elde etmek için çinkoca zengin çözelti ortamında biriktirme işlemi yapılırken, Cu^{+2} indirgenme potansiyeli negatif bölgeye kaymasına rağmen, Zn^{+2} indirgenme potansiyeli de negatif bölgeye kaymakta biriktirme işlemi için daha fazla potansiyel uygulanması gerekmektedir. Bu durum ise sulu ortamda biriktirme işlemi gerçekleştirildiği için, hidrojen evrimine sebep olacaktır (Farinella ve Inguanta, 2015; Tang ve ark., 2016; Aldalbahi ve ark., 2016).

Çözelti ortamındaki spesifik katyon grubunun konsantrasyonu azaldıkça toplamda biriken element sayısı da azalacaktır. Ayrıca çözelti ortamı içerisindeki elektrolit direncine bağlı olarak Cu biriktirme süreci diğer iyonlara göre daha fazla iken en az biriken Zn olacaktır. Elektrobiriktirme işleminde dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan bir tanesi de hidrojen evrimi sonucu ortam pH'nın değişmesi olmalıdır. Hidrojen evrimi ile birlikte pH değeri HS^- dönüşümünden dolayı yukarı bölgelere kayacağı göz önünde bulundurulmalıdır (Zhang ve ark., 2016).

2. LİTERATÜR TARAMASI

BDGH sandviç yapısını oluşturan ve fotovoltaik verimini etkileyen en önemli yapıtaşından bir diğeri ise elektron taşıyıcılarının zerk edip elektrolit şarj yenilemesini sağlayan karşıt elektrottur. KE malzemesi düşük fiyat, yüksek elektrokatalitik aktivite ve muhteşem elektrokimyasal kararlılığa sahip olmalıdır. Bu bağlamda Pt haricinde, karbon temelli, inorganik malzeme temelli ve iletken polimer tabanlı birçok yarıiletken malzeme üzerine arayışlar yapılmış ve bu arayışlar üzerine yapılan çalışmalar rapor edilmiştir (Murakami ve Grätzel, 2008; Thomas ve ark., 2014; Wang ve ark., 2015).

Bu malzemelerden birisi olan inorganik temelli CZTS ince film olarak üretimi ilk defa K. Ito ve T. Nakazawa atomik ışın saçılması yöntemiyle 1988 başarılmıştır. Bu yöntem üzerine yapılan geliştirme çalışmalarında sülfürizasyon işlemi ile birlikte M. Friedlmeier ve ark. 1997 yılında % 2,3 verimlilik değerini rapor etmişler ve bu yarıiletken malzemenin geliştirildiği takdirde gelecek vadettiğini kanıtlamışlardır (Katagiri ve ark., 2014). Teorik olarak CZTS filmi ince film güneş hücre teknolojisinde p tipi eklem olarak % 29,4 dönüşüm verimine sahip olabilir fakat şu an için IBM' de çalışan Todorov ve arkadaşları çözücü olarak hidrazin kullandıkları mürekkep-bazlı yöntemle bugüne kadar alınan en yüksek verimli (% 12,6) CZTS bazlı güneş hücrelerini yapmıştır (Barkhouse ve ark., 2011). Sonuçlar ticari anlamda uygulanabilir gözükse bile, hidrazinin oldukça kararsız bir kimyasaldır ve çok ciddi protokollerle ticarete kullanılması önemli bir problem oluşturmaktadır.

Literatürde, CZTS'nin BDGH'lerde Pt' ye alternatif bir malzeme olarak kullanıldığı yayınlar olmasına rağmen, CZTS türevlerinin büyütülmesi ve BDGH'lerde karşıt elektrot olarak kullanımı ile ilgili bazı çalışmalar ve elde edilen sonuçlar ise şu şekildedir:

CZTS filminin BDGH'lerinde KE olarak kullanılması alanındaki ilk çalışma, 2011 yılında Xin ve ark., tarafından rapor edilmiş olup; bu çalışmada solvotermal yöntemle sentezlenen CZTS ve CZTSSe ince filmleri FTO alttaş üzerine döndürerek biriktirme ve damlatma teknikleri ile büyütülerek selenizasyon işlemine tabii tutulmuş ve karşıt elektrot olarak BDGH'lerinde kullanılmıştır (Xin, ve ark., 2011). Hem CZTS hem de CZTSSe ince filmleri için iyi bir elektrokatalitik etkinin rapor edildiği çalışmada döndürerek biriktirme tekniği ile üretilen CZTSSe CE filminin kullanıldığı BDGP'nin verimliliği % 7,37 olarak verilirken aynı teknik ile üretilen CZTS ve Pt tabanlı pillerin

verimlilik değerleri sırasıyla 3.62 % ve 7.04% olarak bildirilmiştir. Filmlerin karakterizasyon sonuçlarından (112) yöneliminde ve yüksek kristal kalitede elde edildiği ve film kalınlığının yaklaşık 180 nm olduğu da rapor edilmiştir.

Du ve ark., 2012 yılında yaptıkları bir çalışmada 200-300 nm çapında $Cu_2ZnSnSe_4$ nanoparçacıkları herhangi bir template veya yüzey aktif malzeme kullanmadan tek adımlı solvotermal yöntem ile sentezlemişler ve BDGH'lerinde CE olarak kullanmışlardır. 1,9-4,5 μm kalınlıkları arasında ürettikleri karşıt elektrotların kullanıldığı BDGH'lerinin fotovoltaik karakterizasyonlarını yapmışlar ve en yüksek verimlilik değerinin 2,8 μm kalınlık değeri için % 3,85 olarak rapor etmişlerdir. Aynı hücre mimarisinde Pt CE kullanılarak yapılan kontrol numunesinin verimlilik değerini ise % 4.03 olarak rapor etmişlerdir (Du, ve ark. 2012).

Wang ve ark., 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada, inorganik $Cu_2ZnSnSe_4$ nanokristalini sıcak enjeksiyon (hot-injection) yöntemi ile sentezleyip, ligand-exchange yöntemi ile modifiye etmiş ve BDGH'lerde CE olarak kullanmışlardır. XRD ve Raman analizleri ile CZTSe fazının oluştuğu tespit edilen çalışmada ligand-exchange yöntemiyle direnç değerinin 3296,00 ohmcm değerinden 23,27 ohmcm değerine düştüğü bildirilmiştir. Ligand-exchange yapılan filmler ile üretilen güneş hücrelerinden % 7.12 verimlilik elde ettiklerini ve bu değerin lligand-exchange yapılmayan filme göre (% 6.42) daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Bu durum ligand-exchange ile birlikte nanokristalin iyi elektro-katalitik aktivesine ve yüksek iletkenliğe sahip olmasına atfedilmiştir (Wang, ve ark. 2013).

Xie ve ark., 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada, hidrotermal yöntemle Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) nano-yapılı malzemeler sentezlemiş ve bu yapıları CE olarak kullanarak BDGH üretmişlerdir. Analiz sonuçlarından BDGH'nin veriminin % 6,98 , doluluk oranının % 66, kısa devre akımının 14,26 mA/cm² ve açık devre voltajının ise 0,74 V olarak bulunduğunu rapor etmişlerdir (Xie, ve ark. 2013).

Kong ve ark., 2013 yılında yaptıkları çalışmada wurtzite ve kesterit CZTS nanokristallerini tek reaksiyonlu kimyasal yöntemle (one-pot) sentezlemeyi başariy, damlatma yöntemiyle (drop-casting) alttaş üzerine büyütmişler ve BDGH'lerde karşıt elektrot olarak kullanmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda wurtzit CZTS, kesterit CZTS ve Pt kullanarak ürettikleri BDGH'lerden sırasıyla % 6,89, % 4,89 ve % 6,23 verimlilik gözlemlediklerini rapor etmişlerdir. Wurtzite yapısının kesterit yapısına oranla BDGH'lerde karşıt elektrot olarak kullanılmasının daha uygun olacağını bildirmişlerdir (Kong ve ark., 2013).

Shen ve ark., tarafından yapılan hidrazinsiz solvotermal yöntemiyle sentezlenen CZTS çalışmasında ise, CZTS kaynağı, screen-printing yöntemi ile $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ dörütlü yapısını alütaş üzerine büyüterek, BDGH'lerde karşıt elektrot olarak kullanmış ve $CuZnSnS$ dörütlü yapısı ile karşılaştırmıştır. Selenyumun güneş hücresinde verimliliği artırdığı ve % 5,75 verimlilik elde edildiği rapor edilmiştir (Shen ve ark., 2013).

Fan ve ark., 2014 yılında doğru akım (DC) manyetik püskürtme yöntemi ile katmanlı olarak Cu-Zn-Sn alaşımlarını ITO alütaş üzerine biriktirmiş olup sonrasında sülfürizasyon işlemi ile CZTS filmini büyütmüşlerdir. Farklı molar konsantrasyonlarda ITO üzerine biriktirilen alaşımların etkisinin incelenmiş olduğu bu çalışmada Zn oranı arttıkça partikül şeklindeki parçacıklar levha haline dönüştüğü belirtilmekle birlikte ideal sitokiyometrik orana yakın konsantrasyonda ITO üzerine biriktirilen alaşımların tavlama sonrası elde edilen filmin BDGH'sinde KE kullanılması ile daha yüksek fotoelektriksel parametreler ($V_{oc}=740$ mV, $J_{sc}=17,2$ mAcm⁻², 0,62 FF, %5,16 n) bulmuşlardır (Fan ve ark., 2014)

CZTS filmini nanofiber olarak elektroğirme yöntemi ve bu yöntem sonrası tavlama işlemiyle 2014 yılında FTO alütaş üzerine büyüten Mali S.S., ve ark. yapmış olduğu çalışmada, selüloz asetat (CA) yardımcı 100-150 nm boyutunda CZTS nanofiber üretimi gerçekleştirilmiş olup, elde edilen film BDGH'lerinde KE olarak kullanılmasıyla, % 3,90 verimlilik ve %65 FF değerlerini rapor etmişlerdir (Mali ve ark., 2014).

Chen ve ark., yaptıkları çalışmalarda, Pt' e alternatif olarak CZTSSe malzemesini kullanarak BDGH üretmişlerdir. Döndürerek biriktirme (spin-coater) yöntemi ile alütaş üzerine çözelti ortamı biriktirilmiş ve sonra tavlama işlemine maruz bırakılmıştır. Özellikle ısıtma hızının artmasıyla CZTSSe'nin kristallenmesinin arttığı ve buna bağlı olarak J_{sc} değerinin ve veriminine göre % 13 daha fazla olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca, farklı kristallenme ile CZTSSe'lerin katalitik aktiviteleri doğrudan karşıt elektrot performansını etkilediğini rapor etmişlerdir (Chen ve ark., 2014).

CZTS ince filmlerinin hem zamanla yapısal bozulmaya uğrama problemleri hem de ince film olarak maksimum %12,6 gibi düşük verimlilik değerine sahip olmasından dolayı istenilen ivmeyi gösterememiştir. (Barkhouse ve ark., 2011) (Todorov ve ark., 2011). Bu sebeple bu ince filmlerin fiziksel geliştirilmesine yönelik CZTS dörütlü yapısı içerisinde bulunan çinko (Zn^{+2}) elementinin yerine alternatif olarak, manyetik özelliklere sahip geçiş metalleri (Co, Fe, Ni, Mn gibi) ile yer değiştirmesi sonucu kısaca CXTS (CCTS, CFTS, CMTS ve CNTS) olarak adlandırılan yeni ince film

yapılarının sentezlenmesi ve elektrot olarak fiziksel ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi üzerine çalışmalara yönelinmiştir (Yan ve ark., 2012) (Vasekar ve ark., 2013) (Wang ve ark., 2014) (Özel F., ve ark., 2015).

CXTS filmlerinin BDGH'lerinde KE olarak kullanımında ise, CFTS filminin BDGH'lerinde KE olarak kullanılmasına dair diğer bir çalışma ise, Park Y.J., ve ark. tarafından 2013 yılında rapor edilmiş olup; katı çözelti içerisinde sentezlenen CFTS malzemesi, döndürerek biriktirme yöntemi ile FTO alttaş üzerine büyütülerek daha sonra tavlama işlemi uygulanmıştır. Elde edilen filmin fiziksel karakterizasyon çalışmalarına göre, 34 nm kristal yarıçapa, yaklaşık 30- 40 nm arasında değişen parçacık çapına ve 150-200 nm arasında değişen film kalınlığına sahip olduğu rapor edilmiştir. Elektriksel karakterizasyon çalışmalarında ise, CFTS filminin yük transfer direnci (0,16 Ω) Pt' ye göre daha düşük (0,24 Ω) olduğu gözlemlenmiş ve benzer şekilde CFTS malzemesinin seri direnci daha düşük olduğu da rapor edilmiştir. CFTS KE'lu BDGH'sinin fotoelektriksel karakterizasyonunda ise % 5,6 verimlilik değeri bulunurken bu değer platine göre daha düşük olması, (% 7,1) E_{pp} değeri daha yüksek olduğu için dolun faktörünün daha az olmasına bağlanmıştır (Park ve ark., 2013).

CFTS oluşumu hem raman hem de XRD teknikleri ile tespit edilen çalışmada Hall ölçümlerinden filmlerin p tipi iletkenliğe sahip olduğu ve iyi bir yük taşıyıcı yoğunluğuna ve mobiliteye ($\sim 2-11$ $cm^2/V \cdot s$) sahip olduğu da vurgulanmıştır. CFTS filmlerinin CE olarak kullanıldığı BDGH'lerde % 8.03 verimlilik değeri elde edilirken bu değer Pt için % 7,57 olarak verilmiştir (Prabhakar, ve ark. 2014).

Mokurala ve ark., 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada Cu_2FeSnS_4 ve Cu_2CoSnS_4 malzemelerini platine alternatif olarak BDGH'lerinde CE tabakası olarak kullanmışlardır. Solvotermal yöntemin kullanıldığı çalışmada, CCTS malzemesinin ilk defa CE tabakası olarak kullanıldığı vurgulanmıştır. CCTS ve CFTS filmlerin EIS ve Tafel analizleri karşılaştırıldığında CCTS'nin tri-iodid indirgenmesinde daha etkin rol oynadığı tespit edilmiştir. Filmlerin taşıyıcı yoğunlukları 7,0 $cm^2/V \cdot s$ (CFTS) ve 11,5 $cm^2/V \cdot s$ (CCTS) olarak tespit edilmiş olup; güneş hücrelerinin dönüşüm verimliliği CCTS ve CFTS CE tabanlı hücreler için sırasıyla % 7,4 ve % 7,4 olarak rapor edilmiştir. Elde edilen verimlilik değerleri Pt tabanlı hücre ile kıyaslandığında (% 8,2) daha düşük grüne de pahalı olan platine alternatif oluşturabileceği bildirilmiştir (Mokurala, ve ark. 2016).

Özel ve ark., 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada beşli $Cu_2CoSn(SeS)_4$ ve $Cu_2ZnSn(SeS)_4$ kalkajonit yapılarını hot-injection yöntemi ile sentezlemiş ve

BDGH'lerinde CE malzemesi olarak kullanmışlardır. Numunelerin TEM görüntülerinden CCTSeS ve CZTSeS nanokristallerin küresel formda olduğu ve kristal boyutunun sırasıyla 18 nm ve 25 nm olduğu tespit edilmiştir. Kristal kalitelerinin iyi olduğu SAED ve XRD analizlerinden tespit edilen CCTSeS ve CZTSeS malzemelerinin CE olarak kullanıldığı hücrelerin verimlilikleri sırasıyla % 6,47 ve % 3,18 olarak bulunurken; Pt tabanlı hücrenin verimlilik değeri % 5,41 olarak rapor edilmiştir (Ozel, ve ark. 2016).

Y. Xie, ve arkadaşları yine solvotermal yöntem ve sonrası tavlama, kurutma işlemleriyle CXTS filmlerinin büyütme işlemini başarmış olup, CNTS ve CMTS CCdTS filmlerini BDGH'lerinde karşıt elektrot olarak ilk defa denemiş ve sırası ile %6,12 %6,18 ve %5,21 olarak fotoelektriksel verimlilik değerlerini rapor etmişlerdir. CXTS karşıt elektrotlu bu BDGH'lerinin dolum faktörleri ise 0,70 civarındadır (Xie ve ark., 2017).

Mokurala ve ark., 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada Cu_2FeSnS_4 ve Cu_2CdSnS_4 nanoparçacıkları termal dekompozisyon yöntemi ile sentezleyerek CE malzemesi olarak BDGH'lerinde kullanmışlar ve filmlerin farklı tavlama atmosferlerindeki etkisini incelemişlerdir. En iyi güneş hücresi verimliliği % 7,36 ile sülfür ortamında tavlanan CFTS tabanlı hücree ait olup en kötü verimlilik ise % 5,30 değeri ile azot ortamında tavlanan CCdTS tabanlı hücre için rapor edilmiştir. Aynı çalışmada Pt tabanlı hücrenin verimlilik değeri is % 8,15 olarak verilmiştir (Mokurala, ve ark. 2017).

Babu ve ark., 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada polyvinylpyrrolidone (PVP) ve thioglycolic asitin sırasıyla capping ajan ve sülfür kaynağı olarak kullanılmasıyla CNTS nanotozlar hidrotermal yöntem ile elde edilmiştir. Kübik stanit faz yası ve faz saflığının XRD ve Raman anaizleri ile tespit edildiği malzemeler BDGH'lerinde CE olarak kullanılmıştır. Voc değerinin 429 mV olarak ölçüldüğü güneş hücrelerinin verimlilik değeri ise % 0,92 olarak hesaplanmıştır. Verimlilik değerinin düşük olmasının temel sebebinin CNTS filmin üretimi esnasında meydana gelen yüzey kusurlarından kaynaklanmış olabileceği vurgulanan çalışmada bu durumun elektronları tuzakladığı ve iletkenliği de düşürdüğü belirtilmiştir (Babu, ve ark. 2017).

CZTS malzemesi teorik verimlilik değerinden çok uzak olduğu için CZTS üzerine fotoelektrik verimliliğinin artırılması için CZTS yerine farklı geçiş metalleriyle oluşturulan CXTS filmleri üzerine bilimsel çalışmaların gelecekte de devam edeceğini göstermektedir. Literatür araştırması sonucu CXTS filmi üretimi ile ilgili çalışmaların oldukça az olduğu gözlemlenmiştir. Üretilen bu CXTS filmlerinin BDGH'lerinde karşıt

elektrot olarak kullanımı ve karakterizasyon bulguları ise yok denecek kadar azdır. Bu bağlamda bu çalışmada, çalışmanın özgün yanı olarak, sülfürizasyon işlemsiz tek adımlı yöntemle CXTS filmlerinin üretimi ve sonrasında bu filmlerin yapısal ve elektriksel karakterizasyon bulguları rapor edilecektir. CMTS ve CNTS ince filmleri ise bu çalışma ile BDGH'lerinde karşıt elektrot kullanımı sonrası karakterizasyon yöntemleri ilk defa uygulanacak ve literatüre kazandırılacaktır.

3. METOD

3.1. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

Deney kapsamında kullanılacak çözeltilerin hazırlanması sırasında gerekli olan karıştırma ve ısıtma işlemleri Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi (KMÜ) Mühendislik Fakültesi Nanoteknoloji Ar-Ge laboratuvarında bulunan Termal N11151M marka sıcaklık kontrollü üçlü manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. Filmlerin yüzeye iyi tutunması için gerekli olan alttaş temizleme işlemlerinde ve çözelti sentezlerinde gerekli olan aşamalarda kullanılan saf ve deiyonize su ihtiyacı için KMÜ Mühendislik Fakültesi Nanoteknoloji Ar-Ge laboratuvarında bulunan Zeener Power marka saf su sistemi kullanılmıştır. Deney kapsamında elde edilen filmlerin yüzeye iyi tutunması için gerekli olan alttaş temizleme işlemlerinde KMÜ Mühendislik Fakültesi Nanoteknoloji Ar-Ge laboratuvarında bulunan Codyson CD4800 marka ultrasonik banyo cihazı kullanılmıştır. Elektro-analitik karakterizasyon işlemleri için, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Enerji Sistemleri Mühendisliği İletken Polimer ve Enerji Uygulamaları Laboratuvarı'nda bulunan Ivium compactStat model Potansiyostat/Galvanostat Cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan çalışma elektrotların tavlama işlemleri için KMÜ Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ar-Ge laboratuvarındaki Nüve MF106 marka fırın kullanılmıştır. Ayrıca sülfürizasyon işlemleri için KMÜ Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ar-Ge laboratuvarında bulunan Protech marka kül fırın kullanılmıştır. X-ışını kırınım (XRD) yöntemi için Cu K_α radyasyon ışınları 1,54059 Å dalgaboyuna sahip Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama Merkezi'ndeki (BİLTEM) D8 Advance with Davinci cihazı kullanılmıştır. CXTS filmlerinin elementel analizleri gelişmiş bir yüzey analiz tekniği olan X-ışını fotoelektron spektroskopisi (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) yöntemiyle

yapılmıştır. İncelenen yüzeydeki atom ya da moleküllerin X ışını bombardımanına tutulmasıyla yüzeyden saçılan elektronların kinetik enerjisinin ölçülmesi prensibine dayanan bu sistem Boğaziçi Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan Thermo Scientific K-alpha marka sistem aracılığıyla 0-1100 eV aralığında gerçekleştirilmiştir. Deney kapsamında elde edilen CXTS filmlerine ait moleküldeki bağların çeşitli fonksiyonel grupları ve yapı analizi, Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (BİTAM) bulunan Renishaw – INVI Reflex marka Raman Spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Deney kapsamında elde edilen CXTS filmlerinin morfolojik analizleri hem Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (İLTEK) bulunan Zeiss LS-10 marka taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) hem de KMÜ BİLTEM'de bulunan Nanomagnetics Instruments marka atomik kuvvet mikroskobu (Atomic Force Microscope, AFM) cihazları yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Filmlerin SEM görüntüleri, 20 kV çalışma voltajında ve ikincil elektronlar yardımıyla alınırken AFM görüntüleri 50x50 mikron alan ve tapping modda alınmıştır. Ayrıca CXTS filmlerin elementel analizleri SEM cihazı ile tümleşik enerji dağılımlı x-ışını (Energy Dispersive X-rays, EDX) dedektörü yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Üretilen BDGG'lerin fotovoltaiik karakterizasyonunda KMÜ Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ar-Ge laboratuvarında bulunan 300 Watt xenon arc lambaya sahip Solar Light XPS 300 marka solar simülatör ve I-V grafiği yöntemi için Keithley marka 4200-SCS model yarı-iletken karakterizasyonu sistemi ve yazılımı kullanılmıştır. BDGG'lerin gelen fotonun akıma çevirme verimliliği (IPCE) ölçümünde KMÜ Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ar-Ge laboratuvarında bulunan Enlitech QE-R Series 3011 model cihaz kullanılmıştır.

3.2. FTO Temizlenmesi

Elektrodun kaplanacağı yüzey, alttaş olarak 1 cm× 2 cm' lik FTO kaplı camları kullanılacaktır. Elde edilecek karşıt elektrot için cam temizleme işlemi yüzeye tutunma açısından önemlidir. Bu temizleme işleminde FTO kaplı cam alt tabaka saf su, aseton ve daha de-iyonize su kullanılarak ultrasonik banyoda temizlenecektir. Biriktirme yapılmadan önce ise UV/ozon temizleme cihazı ile temizlenecek ve yüzey boşlukları geliştirilecektir.

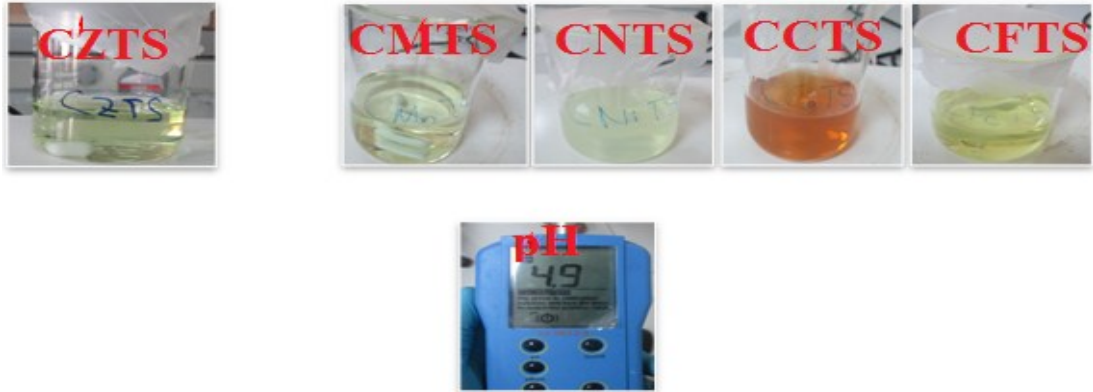
3.3. Deneysel Yöntem

Biriktirme işlemi de-iyonize su içerisinde, 0,02 M CuSO_4 (bakırsülfat), 0,01 M (ZnSO_4 (çinko sülfat), CoSO_4 (kobalt sülfat), FeSO_4 (demir sülfat), MnSO_4 (mangan sülfat), NiSO_4 (nikelsülfat)), 0,01 M SnSO_4 (kalaysülfat) ve 0,04 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (sodyum thiosülfat) 0,1 M (tartarik asit) ve 0,2 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7, \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (sodyum sitrat, sitrik asit) içeren çözelti ortamında gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin hazırlanması ve biriktirme işlemleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Biriktirme potansiyelinin belirlenmesi için öncelikle biriktirme işlemi için kullanılan sülfatlı bileşiklerin indirgenme potansiyeli belirlenmiş ve indirgenme potansiyellerini dar bir bölgeye sıkıştıran kompleks ajan ve tartarik asit içerisinde döngülü voltametri ile çalışma gerilimi belirlenmiştir. Bu bağlamda -1,15 V potansiyel değerinde bütün Cu-X-Sn-S bileşiklerinin elektrobiriktirme yöntemi ile alttaş üzerine biriktirilmesine karar kılınmıştır. Bu bağlamda CXTS ince filmi üretimi Cu-X-Sn-S iyon gruplarının elektrobiriktirme yöntemi ile -1,15 V potansiyel uygulanarak kronoamperometri metodu ile 45 dk süre boyunca alttaş üzerine biriktirilmiştir. Çözeltilerin hazırlanması ve biriktirme işlemleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra dörtlü faz yapısının oluşması ve dörtlü kafes yapısının içerisinde büyümeyen ikincil ve üçüncül fazların önlenmesi için tavlama optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Tavlama optimizasyonu CZTS ince filmi için sırasıyla 400 °C, 450 °C, 500 °C ve 550 °C sıcaklıkta ve sırasıyla 15 dk, 30 dk, 45 dk ve 60 dk tavlama bekleme süresinde gerçekleştirilmiştir. Tavlama işlemi tavlama fırınında içerisinde yoğun azot gazı bulunduran cam tüp içerisinde gerçekleştirilmiştir. Tavlama optimizasyonuna göre yapılan, XRD, Raman analizi ve AFM yapısal karakterizasyon yöntemlerine göre, CZTS dörtlü yapısının iyi bir kristallenme ile oluşup ikincil fazların görülmediği 500 °C ve 60 dk tavlama bekleme süresinde tavlama işlemi yapılmasına karar kılınıp, FTO üzerine biriktirilen diğer Cu-X-Sn-S bileşikleri de bu prosedüre göre tavlansmıştır.

Ayrıca metod kısmında belirtildiği gibi çözelti ortamındaki iyonların kompleks ajan kullanılmasına rağmen farklı indirgenme potansiyeline ve elektrolit direncine sahip olmasından ayrıca tavlama sırasında sülfür gazı ve diğer metal gruplarının buharlaşmasından dolayı tavlama sonrası ideal Cu_2XSnS_4 ideal sitokiyometri değeri olan 2:1:1:4 oranı yakalanması için biriktirme işlemi çözelti ortamı molar olarak sırasıyla 2:1:1:8, 2:1:1:12, 2:1:1:16, 4:2:2:8, 4:2:2:16, 2:4:4:8, 2:4:4:16 stokiyometrik

oranlarında ayarlanıp gerçekleştirildi. Daha sonra elde edilen filmlerin kristalin özelliğinin stokiometrik oranlarının belirlenmesi için sırasıyla XRD ve EDS karakterizasyonları gerçekleştirildi. Bu sonuca göre 2:1:1:8 molar orana sahip çözelti ortamında biriktirilen ve 500 °C 60 dk parametrelerinde tavlansak oluşturulan filmin 2:1:1:4 stokiometrik orana sahip çözelti ortamında biriktirilen ve 500 °C 60 dk parametrelerinde tavlansak oluşturulan CZTS filmine göre daha iyi kristallenme gösterdiği XRD sonuçlarından tespit edilip, CXTS filmlerinin elektriksel karakterizasyon yöntemleri bu prosedüre göre gerçekleştirilmiştir. Elektriksel karakterizasyon yöntemleri için sırasıyla döngülü voltametri (CV), akım-gerilim karakterizasyonu (I-V), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve stabilite testleri ($J_{sc}/zaman$), ($V_{oc}/zaman$), ($J_{sc}/anahtarlama$) gerçekleştirildi.

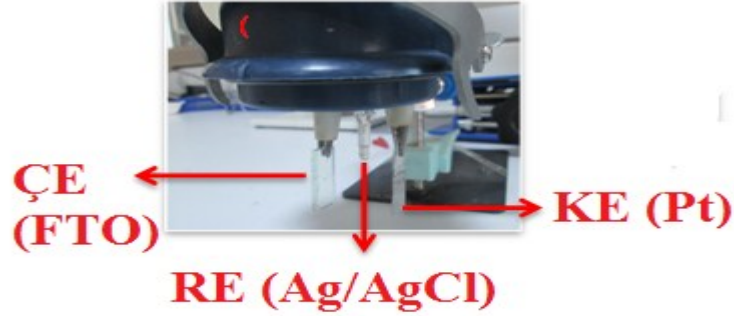
Ayrı ayrı beherlerde hazırladığımız Şekil 3.3.1. içerisinde metal iyonlarını barındıran bu çözeltilerden Cu,X,Sn,S tek bir beherde bir araya getirilerek CXTS çözeltisi CMTS çözeltileri oluşturulmuştur (Şekil 3.3.1.). Bir araya getirilen bu çözelti içerisinde metallerin indirgenme değerleri birbirinden farklı olduğu için kompleks ajan (sitrik asit, trisodyum tuz dihidrat) ve iyon kinetiğini hızlandırmak için ortamın pH'nın 4,5-5 arasına çekmek için tartarik asit eklenmiştir.



Şekil 3.3.1. Tek bir beher içerisinde birleştirilmiş, kaplanmaya hazır tek adımlı yöntemle hazırlanmış CXTS çözeltileri ve pH değeri

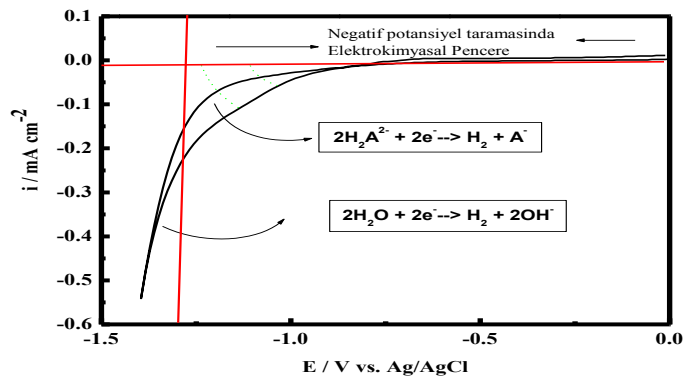
Hazırladığımız çözeltileri, elektrokimyasal yöntemle biriktirme işlemine başlamadan önce CV analizi yardımıyla metallerin indirgenme potansiyellerine bakılarak biriktirme için uygun parametreler belirlenmiştir. CV analizi için deney düzeneği ile biriktirme yapılan deney düzeneğiyle aynı sisteme sahiptir. CV analizinin ve elektrokimyasal biriktirme işleminin tutarlı olması için uygun elektrotlar hem CV analizi hem de elektrokimyasal biriktirme yöntemi için aynı şekilde kullanılmıştır (Şekil 3.3.2). Metalik

karışımların redoks potansiyelini belirleyebilmek için CV metodu tercih edilmiştir. Standart 3'lü elektrot sisteminde, FTO cam elektrotu çalışma elektrotu olarak, Ag/AgCl referans elektrot olarak ve Pt levha (1 cm²) ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Döngüsel voltametre tarama işlemi için tarama hızı bütün çalışmalarda 50 mVs⁻¹ olarak seçilmiştir.



Şekil 3.3.2. CV analizi ve elektrokimyasal biriktirme yapılan deney düzeneğinde kullanılan elektrotlar








Elektrokimyasal potansiyel aralığı verilen bir çözelti için negatif potansiyelde hidrojen oluşum reaksiyonu (HER) ile ve pozitif tarafta ise çalışma elektrotunun oksitlenmeye başladığı potansiyeldir. De-iyonize su içindeki çalışmada ise bu ortam -1,25 V a kadar hidrojen oluşumu Şekil 3.3.3' de görüldüğü gibi protone olmuş asit iyonunun hidrojen indirgenmesinden, daha yüksek potansiyeller ise suyun dekompoze olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.3.3. Elektrokimyasal biriktirme sırasında elektrokimyasal ortamın pH= 5,0 iken döngüsel voltametri (tarama hızı=50 mV s⁻¹)

Öncelikle elektrot yüzeyine kaplanma olup olmadığını test etmek için FTO cam elektrotu her bir metal için sabit potansiyelde 10 dakika kaplanmıştır ve sonuçta Çizelge 3.3.1’ de FTO üzerine film kaplı elektrot elde edilmiştir. Aynı işlem diğer metaller için tekrar edilmiştir ve hangi potansiyelde FTO çalışma elektrotunun yüzeyinde kaplanma gözlenene kadar işlem sürdürülmüştür Mn oluşturmak için sisteme -1.4 V gibi çok negatif bir değer verilse de FTO yüzeyinde herhangi bir kaplanma gerçekleşmemektedir.

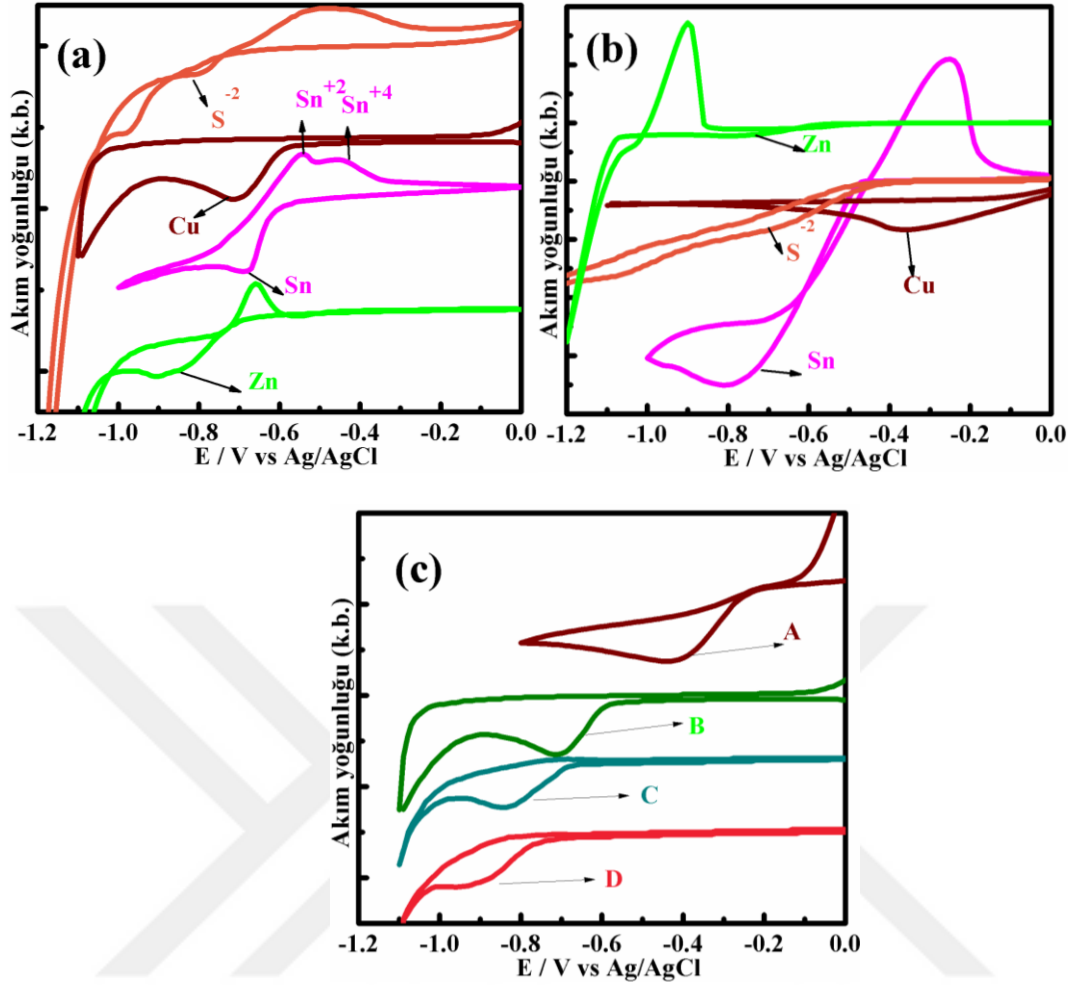
Çizelge 3.3.1 Metallerin FTO yüzeyine kaplanması için gerekli olan sabit potansiyel değerleri ve kaplandıktan sonra elde edilen kaplı filmler.

Metal	Cu	Sn	Zn	Ni	Co	Fe	Mn
E vs.(Ag/AgCl)	-0,6 V	-0,8 V	-1,15 V	-1,4 V	-1,3 V	-1,2	- 1,4 V
Kaplama							

CZTS sistemi için belirlenen ortamda alınan döngülü voltametrede sistemin cevap vermesi için ve bütün katyonların sisteme girip indirgenme yapıp çalışma elektrotuna kaplanabilmesi için ortak bir potansiyelde kaplanması ve buna göre de değişen yapısal ve optiksel özellikler söz konusu olacaktır. Çok negatif değerlerde seçilen potansiyellerde $H_2(g)$ oluşumu vardır ki bu da kaplanan filmin homojen bir şekilde elektrot yüzeyine kaplanmamasına ve sistemde farklı türlerin oluşumuna sebep olacaktır. Her bir element ve bileşik için önceden belirlenmiş konsantrasyonlarda, elektrot yüzeyine metalin kaplanması / oksitlenmesi ve metallerin hem deiyonize su-tartarik asit (Şekil 3.3.4b) hem de bu ortama ilaveten kompleksleşme ajanı konulduğunda (Şekil 3.3.4a) ne şekilde redoks davranımı sergilediği grafikte gözlenmektedir. Örneğin, Cu^{+2} için indirgenme potansiyeli -0,35 V civarında iken kompleks ajan etkisindeki Cu^{+2} indirgenme potansiyeli (Şekil 3.3.4b) pikinin negatif bölgeye (-0,7 V) kaydığı görülmüştür. Sn^{+2} indirgenme piki ise kompleks ajan etkisinde -0,65 V olarak daha pozitif bölgeye kaydığı

(Şekil 3.3.4b), böylece kompleks ajan çözeltinin ortamındaki kation gruplarının indirgenme potansiyelini birbirine yaklaştırdığı açıkça görülmektedir.

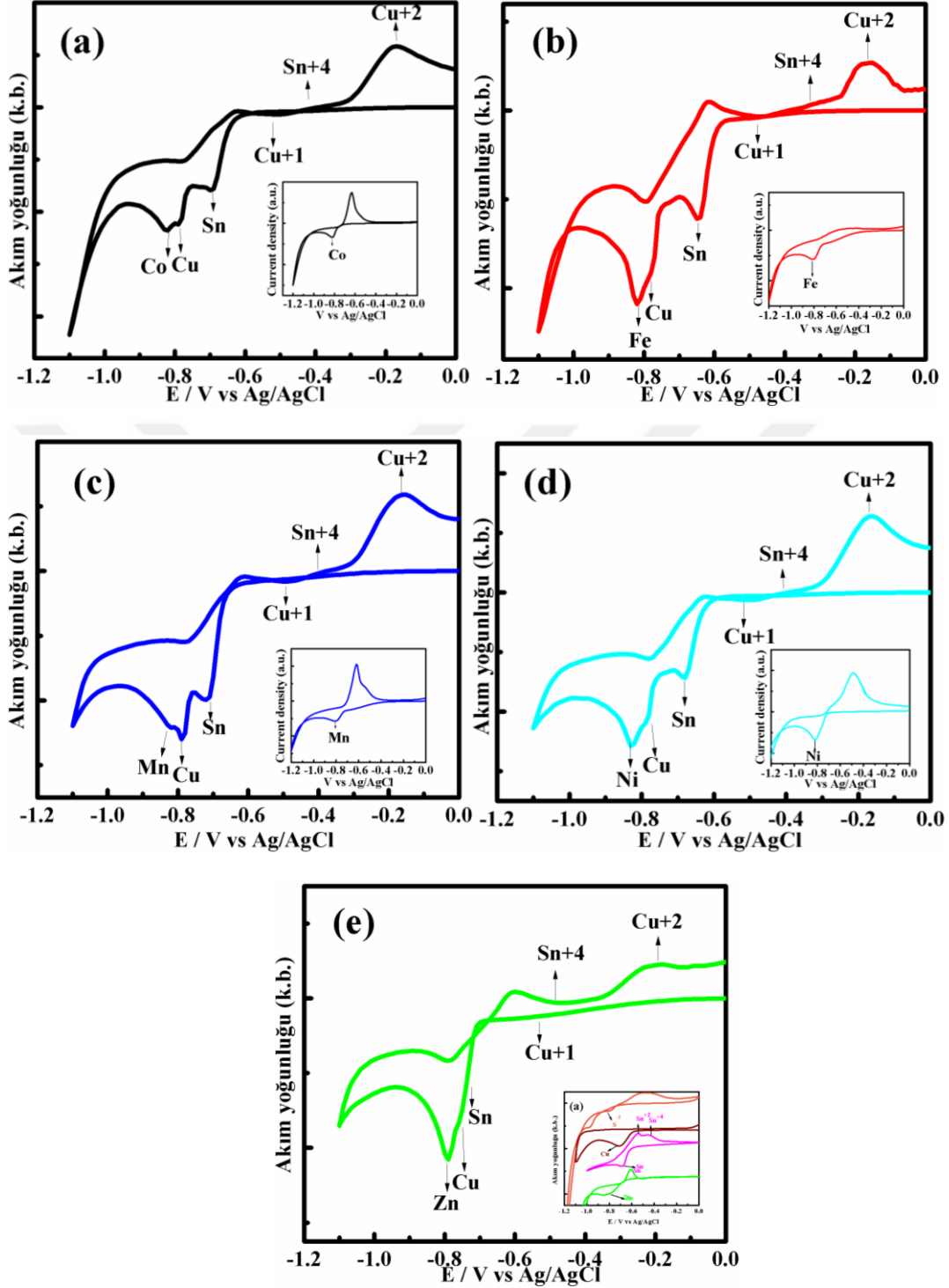
Şekil 3.3.4c' de ise sırasıyla, negatif potansiyel değerlerine sahip pencere içerisinde deyionize su ve kompleks ajan ortamında olmak üzere 0,5 / - 0,8 V aralığındaki CV grafiğinde 0,02 M CuSO_4 çözeltisinin $\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}^{+1}$ indirgenme piki A olarak gösterilmiştir. Deyionize su ve kompleks ajan ortamında olmak üzere 0,5 / - 1,1 V aralığındaki CV grafiğinde alınmış 0,02 M CuSO_4 çözeltisinin $\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}$ indirgenme piki B olarak gösterilmiştir. 0,02 M CuSO_4 sulu çözelti ortamına 0,04 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ilave edilmesi ile beraber 0,5 / - 1,1 V aralığındaki CV grafiğinde C indirgenme pikinin negatif potansiyele kaydığı görülmüştür. 0,02 M CuSO_4 çözeltisinin $\text{Cu}^{+2} / \text{Cu}$ indirgenme piki B olarak gösterilmiştir. 0,02 M CuSO_4 sulu çözelti ortamına 0,08 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ilave edilmesi ile beraber 0,5 / - 1,1 V aralığındaki CV grafiğinde D indirgenme pikinin C' ye göre daha negatif potansiyele kaydığı görülmüştür. Tek adımlı yöntem için Cu-Zn-Sn-S tüm elementlerin aynı çözelti içerisinde bulunması sebebiyle Cu^{+2} indirgenmesi sırasında ilk olarak Cu^{+1} 'e ve daha sonra ise Cu' a indirgendiği söylenebilir. Bunun temel nedeni olarak ise, çözelti ortamına S kaynağı olarak ilave edilen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Cu ile hızlı reaksiyonu sonucu, Cu_2^{+2} ve $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ve kompleks bileşiklerinin oluşumu gösterilebilir (Kamaja, 2016).



Şekil 3.3.4 (a) $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (b) SnSO_4 (c) ZnSO_4 ve (d) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ malzemelerinin (1) su-tartarik asit (2) su-tartarik asit ve kompleks ajanı varken elektrokimyasal davranımları (tarama hızı= 50 mV s^{-1})

Şekil 3.3.5' de CXTS (CNTS, CCTS, CFTS, CMTS) filmlerini elde etmek için ilk adım olan elektrobiriktirme prosesi için gerekli olan potansiyel değerin bulunabilmesi için CV grafikleri gösterilmiştir. Grafiklere ekli küçük grafikler ise CXTS içerisinde bulunan X bileşenlerinin redoks davranımını göstermektedir. Tüm grafiklerde elde edilen verilere göre Cu ve Sn genellikle aynı yerde indirgenme piki verirken CXTS için farklılık gösteren X bileşeni daha negatif potansiyellerde indirgenme piki göstermiştir. En negatif indirgenme pik potansiyeli (En negatif bölgede Mn^{+2} indirgeme reaksiyonu -0,83 V' de gelmektedir.) ve ayrı ayrı metallerin kaplanma potansiyelleri göz önüne alınarak kronoamperometri metodu kullanılarak sabit potansiyelde (-1,15 V) ve belirtilen sürede (45dk) C-X-T-S biriktirilmiştir. Grafiklerden görüleceği üzere elektrolit ortamındaki sülfür içeriği sebebiyle Cu indirgenme potansiyeli -0,78 V



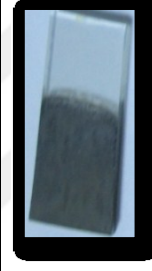


civarına kaymıştır. Ayrıca Cu^{+1} indirgemesi ve Sn^{+4} yükseltgemesi sırasında Cu_2S ve SnS_2 ikincil fazlarında alttaş üzerine birikebileceği söylenebilir.



Şekil 3.3.5. CXTS (a) CZTS (b) CNTS (c) CCTS (d) CFTS (e) CMTS) elde edebilmek için kullanılan çözelti karışımı. (Ekli şekil: Ayrı ayrı çözeltideki katyonlar için bu ortamdaki redoks davranımları) Tarama hızı $=50 \text{ mV s}^{-1}$

CZTS filmlerinin elektrokimyasal yöntemle kaplanması -1,15 V sabit potansiyelde ve 45 dakika süresi boyunca 1 cm x 2 cm ebatlarında FTO cam üzerine gerçekleştirilmiştir. Kaplanmış numuneler çözelti içerisinde çıkarıldıktan sonra de-iyonize suya batırılıp azot gazı ile kurutulmuşlardır. Elde edilen biriktirme görüntüleri çizelge 3.3.2’de tablo halinde verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, -1,15 V üzeri potansiyelerde hidrojen evriminden dolayı FTO üzerinde tutunmaların sağlanamadığı ve dökülmelerin olduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple biriktirme potansiyeli de-iyonize su ortamının dayanabileceği maksimum katodik potansiyeli olan -1,15 V ile ve 45 dk boyunca çalışılmasına karar verilmiştir.

Çizelge 3.3.2. Uygun potansiyel ve sürede kaplanmış CXTS numuneleri

Filmin Adı	CCTS	CFTS	CMTS	CNTS	CZTS
					

3.4. Elektrobiriktirme Parametreleri

CZTS ince filmi elde etmek için uygulanacak elektrobiriktirme işlemine birçok parametre etki etmektedir. Aşağıda bu parametreler kısaca açıklanmıştır.

3.4.1. Uygulanan Gerilim

Uygulanan gerilim iki fonksiyona sahip olmaktadır. Çalışma elektrotundaki metal iyonlarının indirgenmesi gerçekleşmeden önce belirli bir gerilime ihtiyaç duyulmaktadır. İkinci fonksiyon, potansiyelin iyonların birikme oranını etkiler. Biriktirme oranının kısıtlayıcı faktörü, iyonların elektrodun yüzeyine ulaştığı hız veya elektronların elektrottan biriktirici iyonla aktarım hızıdır. Elektron transferi oranı, alttabakaya bağlı çalışma elektroduna uygulanan elektriksel gerilime yani (uygulanan potansiyel ile indirgeme potansiyeli arasındaki fark) ile ilişkilidir. Daha yüksek bir

potansiyel büyüme hızlandıracak, ancak çok yüksek bir gerilim yüzeyin kötü bir şekilde kaplanmasına yol açacaktır. Alt tabakanın ITO tarafı Pt malzemedan yapılmış çalışma elektroduna bağlandı. Kronoamperometri modunda bir potansiyostat kullanarak, potansiyel (Ag/AgCl) referans elektroduna (SHE'ye karşı +200 mV bir elektrot potansiyeline sahiptir) referans olarak, çalışma elektrodu üzerine uygulanmıştır. Çalışma elektrodunun potansiyelinin işareti, pozitif metal iyonlarını çekmek için (negatif kükürt iyonlarını çekecektir) negatif olmalıdır. Optimal büyüme potansiyelini belirlemek için -0,75 ile -1,20 V arasındaki gerilim kullanılmıştır (Reith, 2012). Biriktirme işleminden sonra numune de-iyonize su ile durulanmış ve azot kullanılarak kuru üfleme yapılmıştır. Genel olarak hidrojen evrimi de göz önüne alındığında, -1,2V vs. Ag/AgCl gibi su ortamındaki yüksek potansiyel değerlerinde altaş yüzeyine çinkoca zengin ve kükürtçe fakir biriktirme gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Ananthoju ve ark., 2014). Zinkoca zengin CXTS ince filmlerinin elektriksel özelliklerinin daha iyi olduğu yapılan çalışmalarda vurgulanmaktadır (Dhakal ve ark., 2013; Espindola-Rodriguez ve ark., 2013).

3.4.2. pH Değerleri

Elektroliti biraz asidik tutmak (pH değeri 4,5 ve 5 arasında) çözeltideki H⁺ iyonlarının hareketliliğini ve çökmesini kısıtlar. Bu, litre başına 0.1 mol (M) tartarik asit kullanılarak sağlanır. Genel olarak pH 5 civarında iken gerçekleştirilen elektrobiriktirme işlemiyle tavlama sonrası elde edilen filmlerin fotoelektriksel özelliklerinin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir (Zhang ve ark., 2016).

3.4.3. Malzemelerin Konsantrasyonu

Elektrobiriktirmede, elektrolit içindeki malzemelerin konsantrasyonunun etkisi çok önemlidir. Yüksek konsantrasyon genellikle büyük miktarlarda çökelmeye neden olur. CZTS için bir seçenek elektrolit içinde dört bileşenin stokiometrik olarak bulunmasıdır. Bununla birlikte, çeşitli faktörler farklı elementlerin birikme oranını etkiler.

3.4.4. Zaman

Biriktirme süresi alttaş üzerine biriken materyal miktarını belirler. Bununla birlikte, çok uzun süre depolanması katmanın üstünde, yeni tabakalar oluşturulmadan toz oluşumuna neden olur. Öte yandan, biriktirme süresi yeterince uzun değilse, o zaman film çok ince olur ve tavlama işleminden sonra tamamen kaybolabilir. Daha önce yapılan araştırmalar, büyüme sürelerinin 40-45 dakika civarında olması gerektiğini gösteriyor ve deneyde 45 dakika beklenilmiştir. Biriktirme süresi ile ilgili yapılan çalışmalar göz önüne alındığında bu sürenin literatür ile uyumlu olması istenmiştir (Byeon ve ark, 2013; Farinella ve ark. 2013; Tlemçani ve ark. 2015).

3.4.5. Sıcaklık

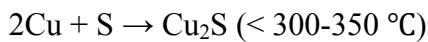
Daha yüksek sıcaklıklar biriktirme oranlarını arttırsa da, su bazlı çözeltimiz üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir. Dahası, diğer araştırmaların sonuçları, oda sıcaklığında büyümenin mümkün olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, bütün çökeltiler oda sıcaklığında yapıldı.

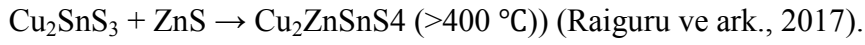
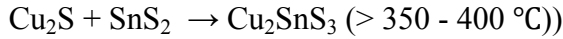
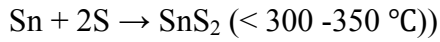
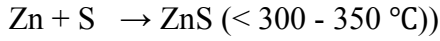
3.4.6. Kompleks Ajan

Elektrolitteki farklı metallerin farklı redüksiyon potansiyelleri vardır. Bu, pürüzlü bir birikime ve stokiometri sapmalara neden olabilir. Farklı metallerin indirgeme potansiyellerini birbirine yakınlaştırmak için bir kompleksleştirici madde eklenir. Bu deneyde 0,2 M konsantrasyonda $C_6H_5Na_3O_7$ kullanılmıştır.

3.5. Tavlama Parametreleri

Daha önce açıklandığı gibi, elektrolit biriktirilirken, bakır sülfür, çinko sülfid, kalay sülfür ve diğer karıştırma fazlarından oluşan bir amorf film büyütülür. Elektrolit için, filmde sadece üç metal bulunacaktır. Her iki durumda da gerçek CZTS'yi oluşturmak ve alt tabaka ile daha güçlü bir bağ oluşturmak için bir tavlama işlemi gereklidir. Tavlama sırasında CZTS oluşturan kimyasal reaksiyonlar burada gösterilmiştir :





İnce film güneş enerji teknolojilerinde tanecik boyutunun artmasıyla birlikte absorblayıcı tabakanın artmasından dolayı fotoelektriksel verim artarken bu durum BDGH'lerinde elektrolitin yükseltgenmesi için aktif yüzey alanının genişlemesi açısından gerekli bir durumdur (Joshi ve ark., 2008). Bu yüzden tavlama sıcaklığı mümkün olduğu kadar minimum sıcaklık artışı ile gerçekleştirilecektir. Tanecik boyutunun artması ile birlikte tanecik sınırlarının genişlemesi durumunda ve hatta tanecik büyümesi sırasında oluşabilecek kırıklar, azınlık taşıyıcılarını ve sürüklenme uzunluğunu olumsuz yönde etki edebilir. Bu durum tavlama işlemi yapılırken göz önünde bulundurulmalıdır (Islamgaliev,1992).

Tavlama işlemi dış ortamdan yalıtılmış argon gazı ile dolu kuartz cam tüp içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5.1.). Tavlama işlemi sonunda tüp içerisindeki filmler doğal yoldan soğuma işlemine maruz bırakılmıştır.



Şekil 3.5.1. Tavlama işleminin gerçekleştirildiği ortam

3.6. Fotoanot Hazırlanışı ve Hücre Aygıtı Tasarımı

İlk olarak 0,2 cm genişliğinde Scotch 3M yapışkan bant FTO'nun iletken tarafına yapıştırılacaktır. Bunun yapılmasındaki maksat sinterlenmemiş TiO_2 kalınlık ve alanının bütün örnekler için aynı olmasını sağlamaktır. Etanol çözücü içerisinde çözülmüş 1,5gr

Ti Nanoxide T20 iletken cama dökülecek ve cam çubuk yardımı ile yüzeye dağıtılacaktır. Bantlar çıkartılacak ve cam 450 °C sıcaklıkta ve 60 dakika süresince tavlacaktır.

3.6.1. Boyanın Emdirilmesi

Boya çözeltisini oluşturabilmek için Ruthenium 535 (N719) 60 °C ye kadar ısıtılacak ve kaplanan FTO biriktirme yukarı gelecek şekilde karanlık ortamda 18 saat bırakılacaktır. Böylece BDGH'nin çalışma elektrot tarafı üretilmiş olacaktır.

3.6.2. Karşıt Elektrodun Hazırlanması

FTO yüzeyine tek adımlı elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile kaplanmış CXTS ince filmleri karşıt elektrot olarak kullanılacaktır.

3.6.3. Sıvı Elektrolit Hazırlanması

Elektron döngüsünün gerçekleşebilmesi için gerekli olan redoks tepkimesinin gerçekleştiği sıvı tabaka olan bu çözelti (0,5M potasyum iyodit ve 0,05M iyot, saf etilen glikol) iyice karıştırıldıktan sonra, çözeltinin bozunmasını önlemek için karanlık bir ortamda ya da koyu renkli bir cam kap içerisinde muhafaza edilmiştir.

3.6.4. BDGH'lerin Üretimi

CXTS karşıt elektrotların BDGH'deki fotovoltaiik performanslarını test etmek amacı ile bu elektrotlar kullanılarak BDGH'leri üretilmiştir. Çalışma elektrotu olarak TiO₂ temelli foto anotları hazırlamak üzere, 0,64 cm² alan oluşturmak için Scotch 3M yapışkan bant uygun bir şekilde FTO'nun iletken yüzüne yapıştırılmıştır. Bunun yapılmasındaki amaç sinterlenmemiş olan TiO₂'nin kalınlık ve alanının bütün örnekler için aynı olmasını sağlamaktır. 1 g titanyum diokside nanotozunu jel formda elde etmek için uygun miktarda etanolle 30 dk karıştırdı. Daha sonra FTO alttaşı üzerine dökülerek ve bir Doctor Blade yöntemiyle homojen bir şekilde dağıtılmıştır. Bantlar çıkarıldıktan sonra, üretilen filmlere, aniden sıcaklık yükselmesinden meydana gelebilecek çatlakları önlemek amacıyla sırasıyla 150 °C 5 dk, 250 °C 10 dk, 350 °C 15 dk ve 450 °C 30 dk

ard arda tavlama işlemleri yapılmıştır. FTO yüzeylere kaplanan TiO₂ filmler yukarı gelecek şekilde boya çözeltilisinin içerisinde ve karanlık bir ortamda 18 saat bekletilmiştir. Böylece BDGH'lerin foto-anot kısımları üretilmiştir. KE ile ÇE temasını engellemek için yalıtkan malzeme kullanılmıştır. BDGH, boyar madde ile kataliz malzemesinin üst üste gelecek şekilde ve her iki tabakanın sadece FTO kaplı kısımları dışarıda kalacak şekilde yapıştırılmıştır. Yapıştırma esnasında sıvı elektroliti enjekte edecek kadar küçük bir yer yapıştırılmadan bırakılmış ve bu noktadan sıvı elektrolit bu iki tabaka arasına enjekte edilerek BDGH'ler üretilmiştir. Bu sayede BDGH'ler fotovoltajik karakterizasyon için hazır hale getirilmiştir.

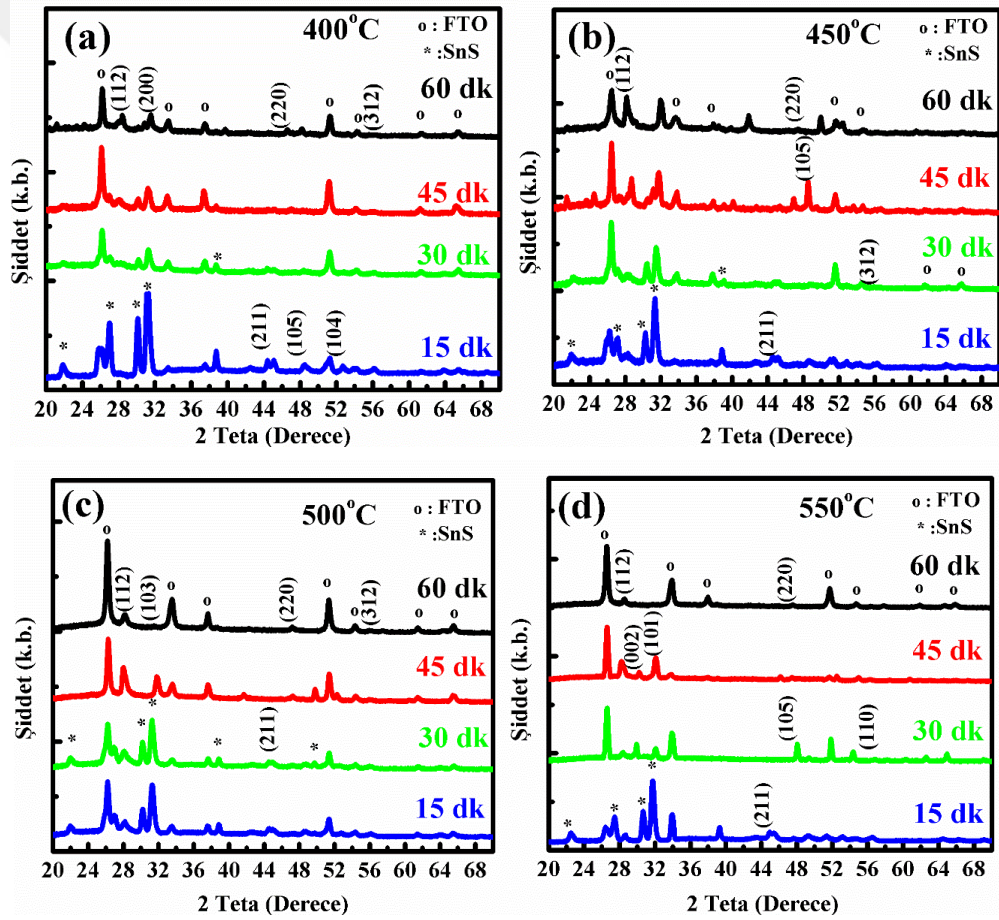
4. BULGULAR

4.1. Tavlama Optimizasyonu Sonucu Elde Edilen CXTS Filmlerinin Yapısal, Morfolojik ve Elementel Özellikleri

Tek adım elektro-biriktirme yöntemi ile elde edilen CXTS filmlerinin uygun tavlama sıcaklıklarını ve sürelerini belirlemek amacı ile CZTS yapısının tavlama sıcaklığına ve süresine bağlı olarak XRD ölçümleri gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümleri CuK_α ışınımı kullanılarak 2 teta = 20⁰-70⁰ arasında 0.01⁰/s tarama hızıyla yapılmıştır. XRD desenleri incelendiğinde (112), (200) ve (312) yönelimlerine karşılık gelen sırasıyla 2 teta = 28,2⁰, 47,2⁰ ve 56,0⁰ açılarında (JCPDS kart no:00-026-0575) 3 pikin baskın olarak belirdiği görülmektedir. Ayrıca, bu 3 ana pik içerisinde en şiddetli pik (112) düzleminde görüldüğü için CZTS kristal yapısının baskın olarak (112) düzleminde tercihli yönelimle oluştuğu söylenebilir. Bilindiği üzere CZTS çoğunlukla tetragonal (Kesterit) ve hegzagonal (Würtzit) formunda bulunmakta ve bu yapıların XRD kırınım desenleri kısmen birbirlerine benzemektedir (Xia, ve ark. 2013). Kesterit kristal yapısı, würtzit yapıya göre daha kararlı bir formdur ve bu nedenle kesterit yapı aygıt çalışmalarında daha çok tercih edilmektedir (Li, ve ark., 2014). Şekil 4.1.1 'de görüldüğü üzere, düşük sıcaklık ve tavlama sürelerinde CZTS yapılarında kesterit formun yanı sıra würtzit formunun da olduğu gözlemlenmiştir. Bunun olası sebebi olarak, tavlama sıcaklığının/süresinin yapının tam olarak kararlı duruma (kesterit) geçmesi için yeterli olmaması ya da yapının yüksek tavlama sıcaklığı/süresinden dolayı kısmi olarak bozulması olabileceği söylenebilir (Yu ve Carter, 2015).

Şekil 4.1.1.a'da gösterilen 400 °C tavlama sıcaklığında ve farklı tavlama sürelerinde biriktirilen filmlerin XRD desenleri incelendiğinde, genel olarak CZTS'ye ait baskın pikler gözlemlenmesinin yanı sıra SnS ikincil fazlarının da oluştuğu gözlemlenmiştir. Oluşan bu safsızlık fazları 15 dk tavlama uygulanan filmde baskın bir şekilde görülmektedir. Ancak, tavlama süresinin arttırılmasıyla beraber ikincil fazların pik şiddetinin azaldığı gözlemlenmiştir. Dahası, tavlama süresi 60 dk'ya çıkarıldığında ikincil fazların pik şiddetleri keskin bir şekilde azaldığı belirlenmiştir. Sonuç itibari ile 400 °C'de yapılan tavlama işlemlerinde her dört tavlama süresinde de kesterit yapısının oluştuğu gözlemlenmiştir. Ancak, SnS safsızlık fazlarının her dört tavlama süresinde de oluşmasından dolayı 400 °C tavlama sıcaklığı saf CZTS üretmek için yeterli olmadığı sonucu çıkmaktadır. Bu nedenle, tavlama sıcaklığı 450 °C'ye çıkarılıp aynı tavlama süreleri uygulanarak XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 4.1.1.b). 450 °C tavlama sıcaklığında farklı tavlama sürelerinde elde edilen filmlerin genel olarak 400 °C tavlama prosedüründe olduğu gibi CZTS ana pikleri gözlemlenmesinin yanı sıra, SnS safsızlığının da meydana geldiği gözlemlenmiştir. Oluşan bu safsızlık 15 dk, 30 dk ve 45 dk'da görülmeye devam ederken, 60 dk'da ise neredeyse kaybolduğu gözlemlenmiştir. Ancak, yaklaşık 38° ve 52° kırınım açılarında hala belirgin safsızlıkların olduğu gözlemlenmiştir. Dahası, 450 °C'de 60 dk tavlama sonucu elde edilen kesterit yapılı CZTS filminin pik şiddetlerinin düşük ve yayvan olmasından dolayı yapının hala kristalitesinin istenilen düzeyde olmadığı görülmektedir (Camara, ve ark. 2013). Bu yüzden, 450 °C tavlama sıcaklığının da yüksek kristallik ve safsızlık için yeterli olmadığı söylenebilir. Daha kaliteli bir kristalite elde etmek ve safsızlıkların giderilmesi için tavlama sıcaklığı 500 °C'ye çıkartılmıştır. 500 °C tavlama sıcaklığında ve yine aynı tavlama süreleri uygulanarak elde edilen filmlerin XRD sonuçları Şekil 4.1.1.c'de gösterilmektedir. XRD desenlerinden anlaşılacağı üzere, 500 °C tavlama sıcaklığında önceki tavlama sıcaklıklarına göre safsızlıkların oldukça azaldığı ve yüksek kaliteye sahip kesterit yapılı CZTS filmleri için uygun olduğu belirlenmiştir. Hatta 45 dk ve 60 dk tavlama süreleri uygulanan filmlerin XRD desenlerinde herhangi ikincil fazlara rastlanmamış ve saf kesterit bir yapı elde edilmiş denebilir. Ayrıca, kristal kalitesinin daha fazla iyileştirilmesinin yanında tavlama süresinin de azaltılmasının mümkün olma durumunu incelemek amacı ile süre periyotları aynı tutularak tavlama sıcaklığı 550 °C'ye çıkarılmıştır. Elde edilen filmlerin XRD desenleri Şekil 4.1.1.d'de verilmiştir. Şekil 4.1.1.d'de Kesterite-Wurtzit yapıların, Wurtzit yapısına ait desenlerin (özellikle 550 °C tavlama sıcaklığı ve 45dk) da gözlemlenmekte) gözlemlenmesiyle

oluştugu ve bekleme süresiyle beraber kesterit kararlı yapısına dönüştüğü gözlemlenmiştir (Ghorpade ve ark., 2015). Yüksek sıcaklıktan dolayı faz ayrışmaları (ikincil fazlar) oluştuğu ve kırınım piklerinin hem şiddetlerinin düşmesinden hem şekillerinin bozulmasından dolayı kristallenme ve safsızlık için 550 °C'nin uygun olmadığı tavlama prosesi için yüksek olduğu söylenebilir (Patil, ve ark., 2016; Chen, ve ark., 2016). Yapılan tavlama sıcaklığı/süreleri optimizasyon çalışmaları sonucu, istenilen saf ve ve yüksek kristal kalitedeki CZTS oluşumu için tavlama sıcaklığının 500 °C olmasına karşın, bilindiği üzere XRD analiz sonuçları yalnız başına en uygun kristallik ve saflık değerlerini vermede yeterli olamamaktadır. Bu bağlamda yukarıdaki değerlendirmelere ek olarak Raman analizleri yapılmasına karar verilmiştir.

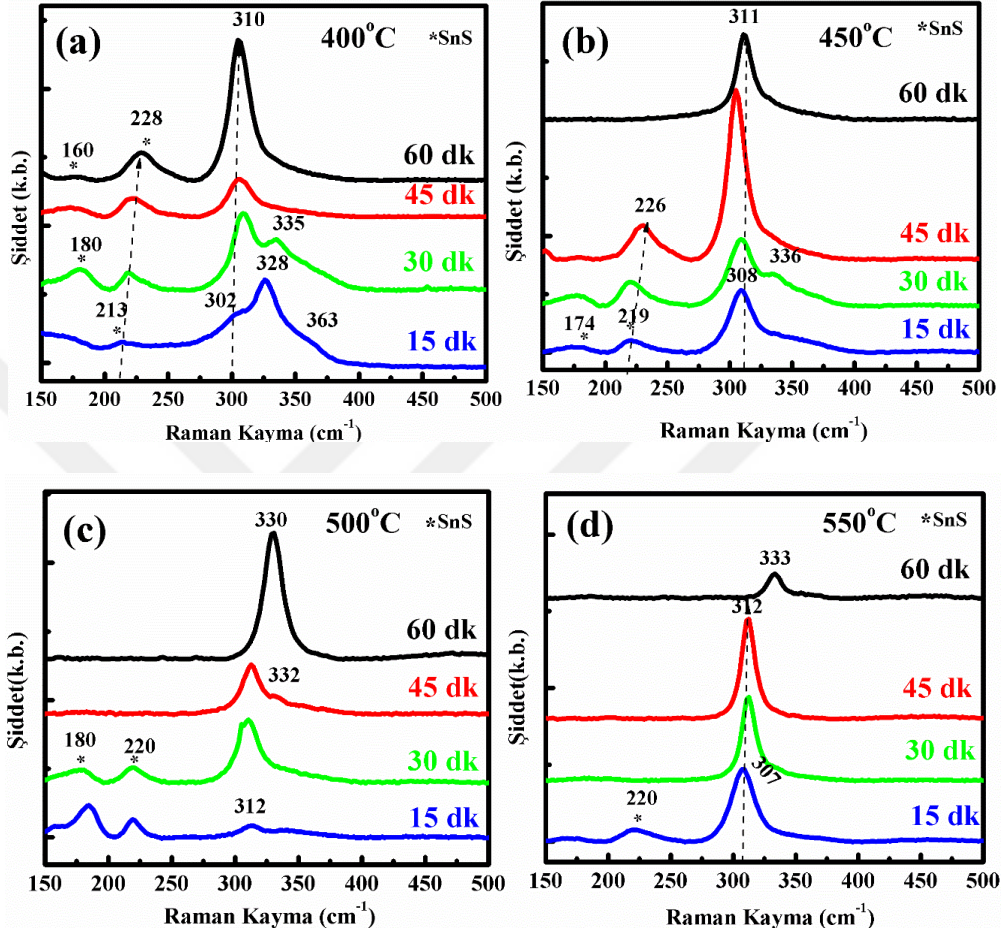


Şekil 4.1.1 (a) 400 °C (b) 450 °C (c) 500 °C (d) 550 °C sıcaklıklarında 15 dk, 30 dk 45 dk ve 60 dk tavlanan tek adımda üretilmiş CZTS filmlerin XRD kırınım desenleri

Tavlama sıcaklığı ve sürelerinin filmlerin yapısal özellikleri üzerindeki etkilerinin daha iyi anlaşılabilmesi amacı ile üretilen her bir CZTS filmi için Raman analiz ölçümleri ayrıca alınmıştır. 400 °C tavlama sıcaklığında elde edilen filmlerin Raman analiz

sonuçları Şekil 4.1.2.a'da gösterilmiştir. Genel olarak, bütün numuneler (özellikle 15, 30 45 ve 60 dk) için 310 cm^{-1} ila 330 cm^{-1} aralığında A1 moduna ait şiddetli kesterit yapılı CZTS piklerinin olduğu görülmektedir (Dumcenco ve Huang, 2013). Ancak, daha önce yapılan XRD analizinde olduğu gibi yapı içerisinde kesterit CZTS yapısının yanında, 160 cm^{-1} , 180 cm^{-1} ve 220 cm^{-1} 'de SnS fazlarına ait olan safsızlıklar görülmektedir (Fontané, ve ark. 2011). Şekil 4.1.2.b'de görüldüğü gibi, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavlanan ve özellikle 15, 30 ve 45 dk tavlama süresi uygulanan numunelerde SnS safsızlıklarına ait olan 180 cm^{-1} ve 220 cm^{-1} piklerinin şiddetleri yüksek iken, 60 dk tavlama süresi uygulanan numunelerde ise SnS fazına ait piklerin kaybolduğu ve yapının saf kesterit-CZTS yapısına kaydığı anlaşılmaktadır. Ancak, XRD analizi yorumlarında da belirtildiği gibi pik şiddetinin ve keskinliğinin düşük olmasından dolayı güçlü kristalleşmenin bu şartlarda uygun olmadığı söylenebilir. Şekil 4.1.2.c'de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında elde edilen filmlerin Raman spektrumları gösterilmiştir. Önceki tavlama sıcaklıklarına göre CZTS yapısındaki SnS safsızlıklarına ait pik şiddetlerinin düşük tavlama sürelerinde (15 ve 30 dk) dahi azaldığı bunun yanı sıra, 45 ve 60 dk tavlama sürelerinde ise SnS'ye ait piklerin tamamen kaybolduğu ve yapının saf kesterit-CZTS yapısında oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca, CZTS için 330 cm^{-1} den daha düşük dalga sayılarında görülen piklerin kesterit yapısının oluşumu için sıcaklığın düşük olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Dahası, kesterit yapısına ait olan pik ($\sim 310\text{ cm}^{-1}$) tavlama süresi arttıkça pik daha yüksek dalga boylarına (daha düşük enerji ve frekansa) kaymaktadır. Bu Raman kaymasına "kırmızıya-kayma" (bathochromic-kayma) adı verilir. Bu durum, tane boyutlarının değişmesine ya oluşan bağlar arasındaki enerji değişimine ya da yapıyı oluşturan kompozisyonun değişmesinden ileri gelebilir (Xu, ve ark. 2001; Mazza, ve ark. 2007; Cuscó, ve ark. 2007). Bu yüzden, tavlama süresi arttıkça SnS fazları kesterit yapıya dönüşmekte ve dolayısıyla yapının hem kompozisyonu hem de tane boyutu değiştiğinden dolayı Raman analizlerinde kırmızıya-kayma gözlemlendiği söylenebilir. Diğer taraftan, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ tavlama yapılarak elde edilen filmlerin Şekil 4.1.2.d' de gösterilen Raman spektrumları incelendiğinde, 15 dk işlem yapılan filmde az da olsa SnS ikincil fazlar gözlemlenirken, 30, 45 ve 60 dk sürelerinde ise kesterit-CZTS yapısında herhangi bir safsızlığa rastlanmamıştır. Ancak, artan süre ile beraber kesterit yapısının baskın pik şiddeti azalmaya ve genişlemeye başlamaktadır, bu da kristal yapısının bozulduğuna işaret etmektedir (Chen, ve ark. 2016). Genel olarak Raman spektroskopisi ve XRD sonuçları birlikte değerlendirildiğinde her iki analizden elde edilen sonuçlar birbirini

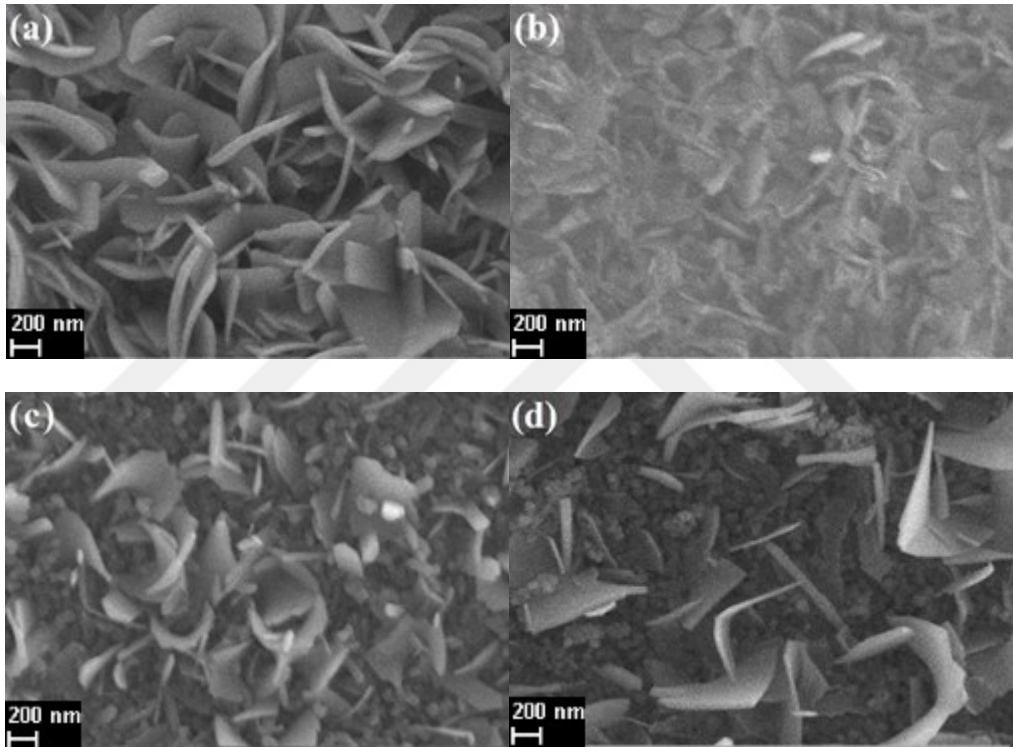
doğrulmaktadır. Bu yüzden, tavlama sıcaklığının 500 °C ve tavlama süresinin ise 60 dk olması saf ve yüksek kalitede kesterit yapılarının eldesi için uygun olacağı kanaatine varılmıştır.



Şekil 4.1.2. (a) 400 °C (b) 450 °C (c) 500 °C ve (d) 550 °C’de tavlanan tek adımda üretilmiş CZTS filmlerinin Raman spektrumları

Tavlama sıcaklıklarının ve sürelerinin, CZTS filmlerinin yüzey morfolojisi üzerindeki etkilerini incelemek için SEM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yüzey morfoloji görüntüleri Şekil 4.1.3. - 4.1.6.’de verilmektedir. Yüzey görüntüleri 15 kV hızlandırma potansiyeli uygulanıp 25 kX büyütme yapılarak ikincil elektronlar yardımı ile alınmıştır. Şekil 4.1.3a’ da görüldüğü üzere, 400 °C’de 15 dk tavlanan filmin yüzey morfolojisini dikey konumlanmış levhamsı yapılar ve levhamsı yapıların altındaki tanemsi parçacıklar oluştururken, tavlama süresinin artmasıyla beraber levhamsı yapıların azalarak yerini tanemsi yapılara bıraktığı görülmektedir. 60 dk tavlanan filmde

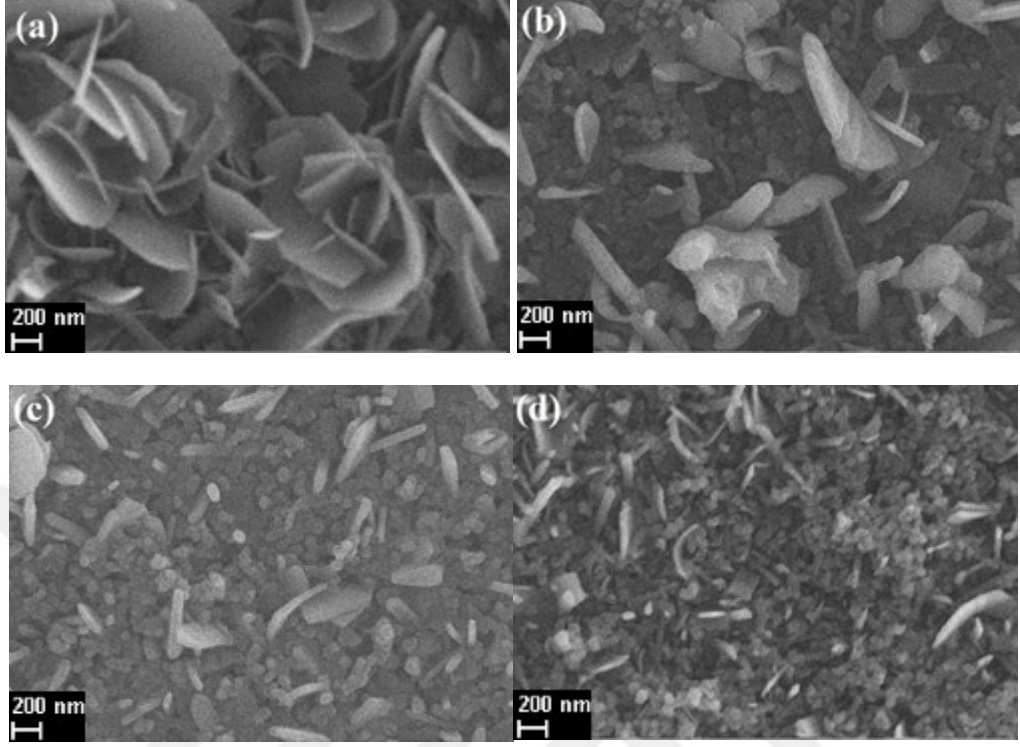
ise levhamsı yapıların iyice azaldığı gözlenmektedir. 400 °C’de farklı sürelerde tavlanan CZTS film morfolojisinin bu şekilde değişmesinin nedeni SnS ikincil fazlarına atfedilebilir. XRD ve Raman analizlerinde daha önce belirtildiği gibi, SnS fazları 15 dk tavlama süresinde yoğun bir şekilde görülürken tavlama süresi artıkça SnS piklerinin şiddetlerinde azalma olmaktadır. Dolayısıyla levhamsı yapıların SnS fazlarına ve tanemsi yapıların ise CZTS fazlarına ait olduğu söylenebilir (Patel ve Ray, 2014). Bu nedenle, SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere 400 °C tavlama sıcaklığı CZTS yapısının oluşması için yeterli olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.1.3. 400 °C’ de (a) 15 dk (b) 30 dk (c) 45 dk (d) 60 dk tavlanan tek adımda üretilmiş CZTS filmlerinin SEM görüntüleri

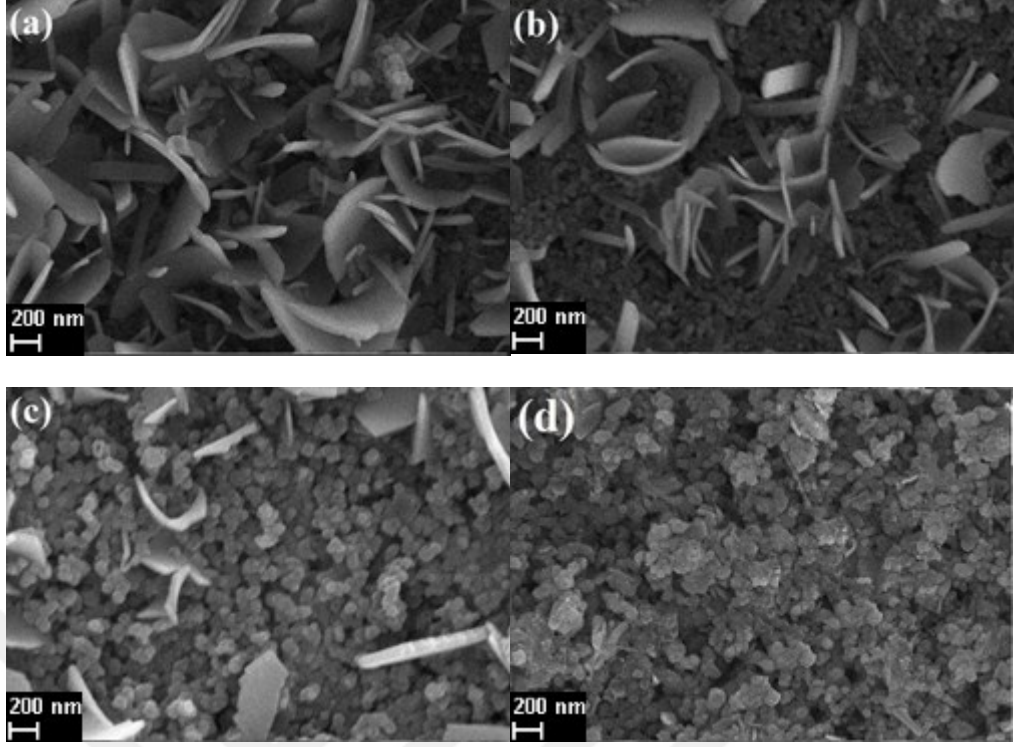
Şekil 4.1.4.’da 450 °C’de farklı sürelerde tavlanan CZTS filmlerin yüzey görüntülerini görülmektedir. Genel olarak görüntüler incelendiğinde, SnS fazlarına ait olan levhamsı yapıların 400 °C’de tavlanan filmlere göre yoğunluğuda bir azalma gözlenmektedir. Dahası, 45 dk ve 60 dk tavlanan filmlerde ise levhamsı yapıların keskin bir şekilde azaldığı açıkça görülmektedir. Bu da, SnS fazlarının parçalanarak CZTS yapısına dönüşmeye başladığına işaret etmektedir. Ancak, hem 45 dk hem de 60 dk’da hala

levhamsı yapıların yapı içerisinde görülmesinden dolayı tavlama prosesi için 450 °C'nin yeterli olmadığı söylenebilir.



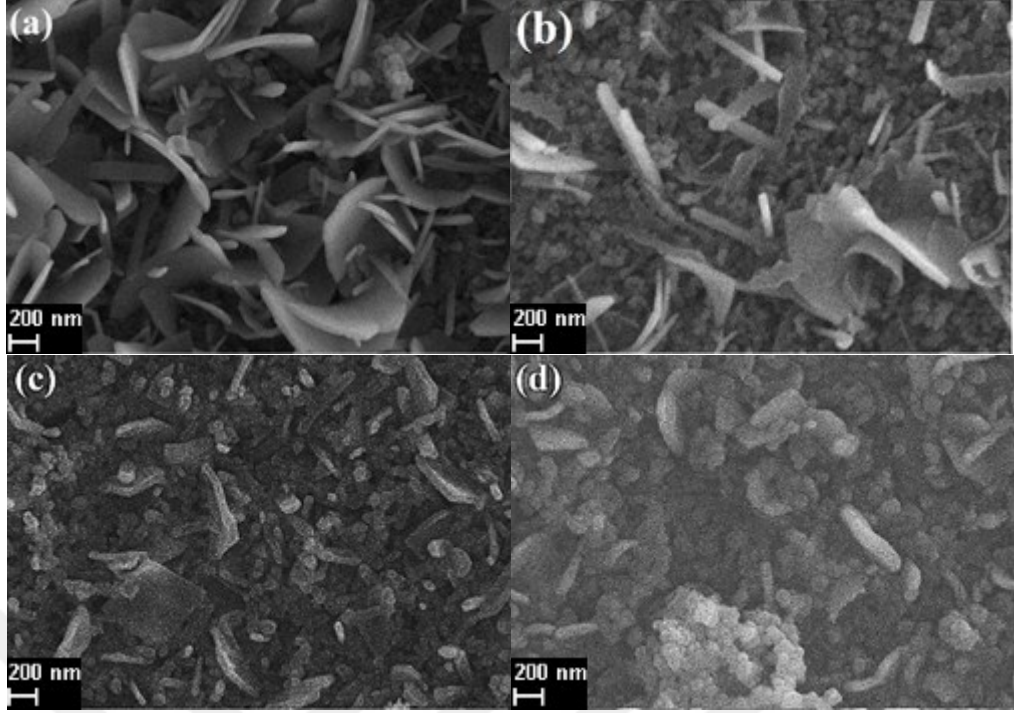
Şekil 4.1.4. 450 °C' de (a) 15 dk (b) 30 dk (c) 45 dk (d) 60 dk tavlanan tek adımda üretilmiş CZTS filmlerinin SEM görüntüleri

Tavlama sıcaklığı artırılıp 500 °C'ye çıkarıldığında ise elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.1.5 'de sergilenmektedir. SEM görüntüleri dikkatli incelendiğinde, dikey olarak büyümüş levhamsı yapıların düşük tavlama sürelerinde dahi yoğunluklarının azaldığı göze çarpmaktadır. Ayrıca, 45 dk tavlama yapılan film yapısı içerisinde neredeyse levhaların kaybolduğu, 60 dk tavlama süresinde ise bu yapıların tamamen kaybolduğu gözlenmektedir. Dolayısıyla, ikincil fazların olmadığı istenilen saf CZTS yapısının 500 °C' de ve 60 dk tavlama süresinde oluştuğu söylenebilir.



Şekil 4.1.5. 500 °C’de (a) 15 dk (b) 30 dk (c) 45 dk (d) 60 dk tavlanan tek adımda üretilmiş CZTS filmlerinin SEM görüntüleri.

550 °C’de ve farklı sürelerde tavllanmış CZTS filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.1.6.’da verilmiştir. Morfoloji görüntüleri incelendiğinde levhamsı yapıların 15 dk tavlanan filmde yoğun bir şekilde gözlemlenirken, 30 dk’da ise keskin bir şekilde azalmıştır. Ayrıca, 45 dk tavlanan filmde SnS fazları nerdeyse tamamen kaybolarak CZTS yapısına dönüşürken, 60 dk tavlanan filmde ise tabaka şeklinde oluşumların tekrar belirmeye başladığı görülmektedir. Dahası, 550 °C’de 60 dk tavlanan numunede oluşan CZTS yapılarının (tanemsi olanlar) yüksek sıcaklıktan dolayı birleşerek kümeleşmeye başladığı Şekil 4.1.6d’de açıkça görülmektedir. Bu yüzden, 550 °C tavlama sıcaklığı CZTS yapısının oluşması için uygun olmadığı görülmektedir. CZTS yapısının oluşması için en uygun tavalama sıcaklığı ve süresinin 550 °C’de 60 dk olduğunu SEM ölçümlerinin yanında XRD ve Raman spektroskopisi sonuçları desteklemektedir.



Şekil 4.1.6. 550 °C’de (a) 15 dk (b) 30 dk (c) 45 dk (d) 60 dk tavlanan tek adımda üretilmiş CZTS filmlerinin SEM görüntüleri.


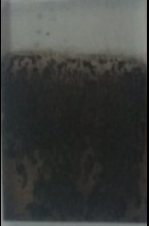
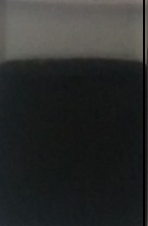


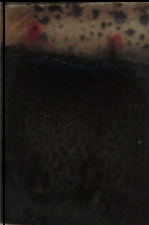
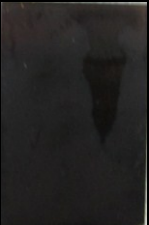
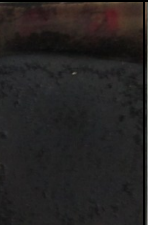

4.2. Çözelti Ortamında Sülfür Konsantrasyonunun artırılmasıyla Elde Edilen CXTS Filmlerinin Yapısal, Morfolojik Özellikleri

İyonik formda Cu-Z-Sn-S bulunduran 2:1:1:4 molar orana sahip çözelti ortamında elektrobiriktirme işlemiyle biriktirilen ince filmler tavlama işlemi ile dörtlü CZTS yapısı elde edilmiştir. Elde edilen filmlerin kristalin özellikleri iyi olmasına rağmen, SEM ve EDS karakterizasyon yöntemlerine göre alttaş üzerinde homojen bir tabaka birikmemiş ve farklı geometride tanecikler gözlemlenmiştir. Ayrıca EK 1.a’da belirtilen EDS analizine bakır miktarının fazla sülfür miktarının az olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında tavlama sonrası sülfür miktarını artırmak için çözelti ortamı ideal sitokiyometri oranından farklı konsantrasyonlarda elektrobiriktirme işlemi yapılmasına karar kılınmıştır. Deneysel kısımda incelendiği üzere (Şekil 3.3.4c), tek adımlı yöntem için, çözelti ortamı içerisindeki sülfür miktarının artmasıyla $Cu_{2-x}S$ oluşumu Cu-S indirgenme potansiyelini negatif bölgeye kaydırmaktadır. $Cu_{2-x}S$ oluşumu elektrolit ortamında kompleksliği azaltmaya ve daha iyi elektrolit ortamı kararlılığı sağlayacaktır. Elektrobiriktirme yönteminde biriktirme süresinin artmasıyla kalay ve çinko elementlerinin difüzyon kabiliyetlerinden dolayı bakıra göre daha az

alttaş üzerine biriktiği rapor edilmiştir (Tsai ve ark., 2015). Elektrobiriktime yöntemi ile alttaş üzerine biriktirilen bakır miktarı sınırlanmasıyla ve bu sayede çinko miktarı artırılmasıyla filmin daha iyi elektriksel özelliklere sahip olacağı daha önceden (1.5.1' de) açıklanmıştır. Bu bağlamda sırasıyla çözelti ortamı içerisindeki sülfür miktarı belli oranlarda arttırılarak 2:1:1:8, 2:1:1:12 ve 2:1:1:16 molar konsantrasyon içerisinde elektrobiriktime işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar şu şekildedir.

Öncelikle 2:1:1:4 molar orana sahip çözelti ortamında gerçekleştirilen elektrobiriktime sonucu elde edilen filmlerin ve bu filmlerin tavlama işlemi sonucu görüntüleri ve multimetre yardımıyla ölçülen direnç değerleri çizelge 4.2.1 ve çizelge 4.2.2 'de belirtilmiştir. Bu görüntü ve değerlere göre, çözelti ortamının rengi yeşile yakındır. Ayrıca elektrobiriktime işlemi sırasında kısmen dökülmeler gözlemlenmiştir. Tavlama işlemi sonrası filmlerin direnç değerleri tavlama işlemi sırasında metal katyon grupları ile bağ kurmayan sülfür atomlarının yüzeye birikmesi sonucu oldukça yüksektir.

Çizelge 4.2.1. 2:1:1:4 molar orana sahip çözelti ortamı ve bu ortamda gerçekleştirilen biriktirme ve tavlama sonrası elde edilen filmlerin görüntüleri

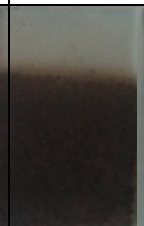
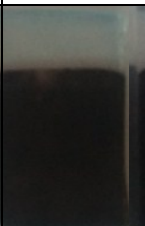

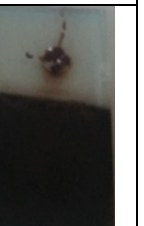

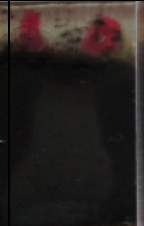
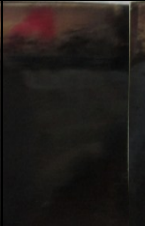

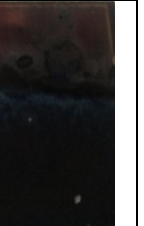
2:1:1:4 CZTS	15 dk	30 dk	45 dk	60 dk	
Tavlamadan önce					
Tavlamadan Sonra					

Çizelge 4.2.2. 2:1:1:4 molar orana sahip çözelti ortamında gerçekleştirilen biriktirme ve tavlama sonrası elde edilen filmlerin direnç değerleri (F-F:Filmden filme, F-K: Filmden kantağa, K-K: kontakdan kantağa)

Tavlama Sonrası Yüzey (1/cm ²)	Dirençleri	F-F	F-K	K-K
15 dk		4,2 MΩ	3,1 MΩ	1,1 kΩ
30 dk		1,52 MΩ	3,3 MΩ	1,1 kΩ
45 dk		1 MΩ	1,5 MΩ	1,85 MΩ
60 dk		532 kΩ	714 kΩ	3,16 kΩ

2:1:1:8 molar orana sahip çözelti ortamında gerçekleştirilen elektrobiriktirme sonucu elde edilen filmlerin ve bu filmlerin tavlama işlemi sonucu görüntüleri ve multimetre yardımıyla ölçülen direnç değerleri Çizelge 4.2.3. ve Çizelge 4.2.4. 'de belirtilmiştir. Bu görüntü ve değerlere göre, çözelti ortamının rengi sarıya yakındır. Ayrıca elektrobiriktirme işlemi sırasında dökülmelerin azaldığı gözlemlenmiştir. Tavlama işlemi sonrası filmlerin direnç değerleri tavlama işlemi sırasında metal katyon grupları ile bağ kurmayan sülfür atomlarının yüzeye birikmesi sonucu oldukça yüksektir. 500 °C sıcaklık ve 60 dk tavlama parametrelerinde büyütülen CZTS numunesinin film direncinin iyileştiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.2.3. 2:1:1:8 molar orana sahip çözelti ortamı ve bu ortamda gerçekleştirilen biriktirme ve tavlama sonrası elde edilen filmlerin görüntüleri

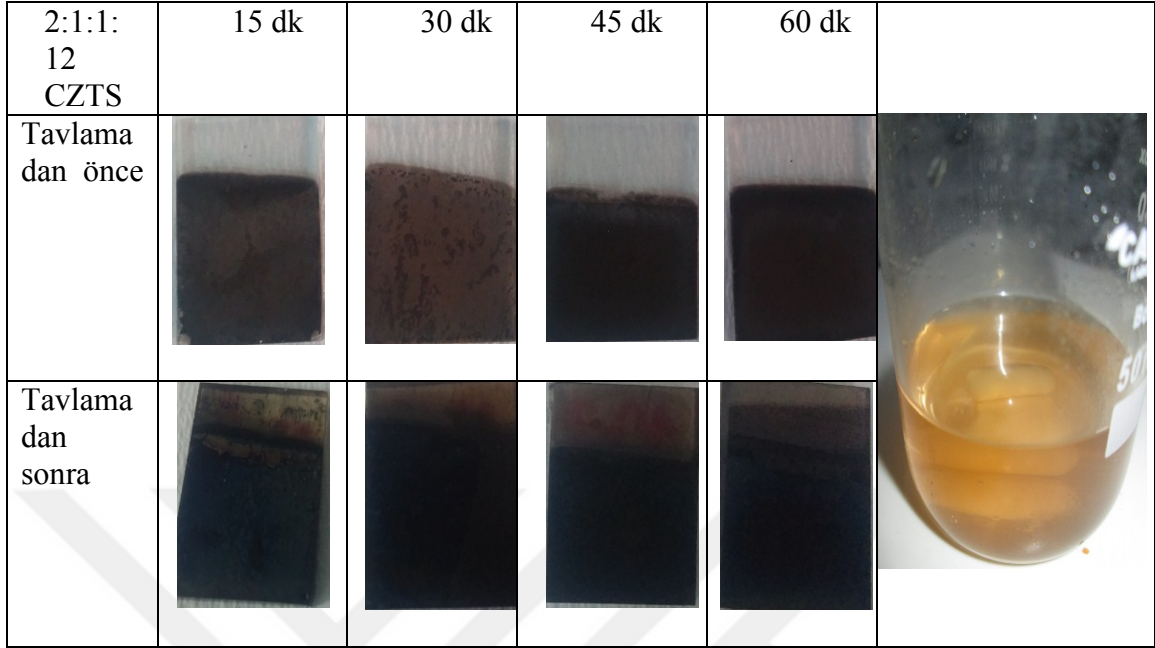
2:1:1:8 CZTS	15 dk	30 dk	45 dk	60 dk	
Tavlamadan önce					
Tavlamadan sonra					

Çizelge 4.2.4. 2:1:1:8 molar orana sahip çözelti ortamında gerçekleştirilen biriktirme ve tavlama sonrası elde edilen filmlerin direnç değerleri (F-F:Filmden filme, F-K: Filmden kontağa, K-K: Kontakten kontağa)

Tavlama Sonrası Yüzey Dirençleri (1/cm ²)	F-F	F-K	K-K
15 dk	1 MΩ	260 kΩ	640 Ω
30 dk	212 kΩ	69 kΩ	772 Ω
45 dk	16 kΩ	97 kΩ	980 Ω
60 dk	2 kΩ	17 kΩ	1,69 kΩ

2:1:1:12 molar orana sahip çözelti ortamında gerçekleştirilen elektrobiriktirme sonucu elde edilen filmlerin ve bu filmlerin tavlama işlemi sonucu görüntüleri ve multimetre yardımıyla ölçülen direnç değerleri çizelge 4.2.4 ve çizelge 4.2.5 'de belirtilmiştir. Bu görüntü ve değerlere göre, çözelti ortamının rengi sarıdır. Ayrıca elektrobiriktirme işlemi sırasında dökülmelerin azaldığı görülse de film kalınlığının azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum çözelti ortamındaki sülfür ortamının artması ile doğrudan ilişkilidir. Çünkü sülfür atomunun iletkenlik değeri düşüktür ve bu yüzden çözelti ortamının elektrolit direncini artırmaktadır. Tavlama işlemi sonrası filmlerin direnç değerleri tavlama işlemi sırasında metal katyon grupları ile bağ kurmayan sülfür atomlarının yüzeye birikmesi sonucu oldukça yüksektir. 500 °C sıcaklık ve 60 dk tavlama parametrelerinde büyütülen CZTS numunesinin film direncinin iyileştiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.2.5. 2:1:1:12 molar orana sahip çözelti ortamı ve bu ortamda gerçekleştirilen biriktirme ve tavlama sonrası elde edilen filmlerin görüntüleri



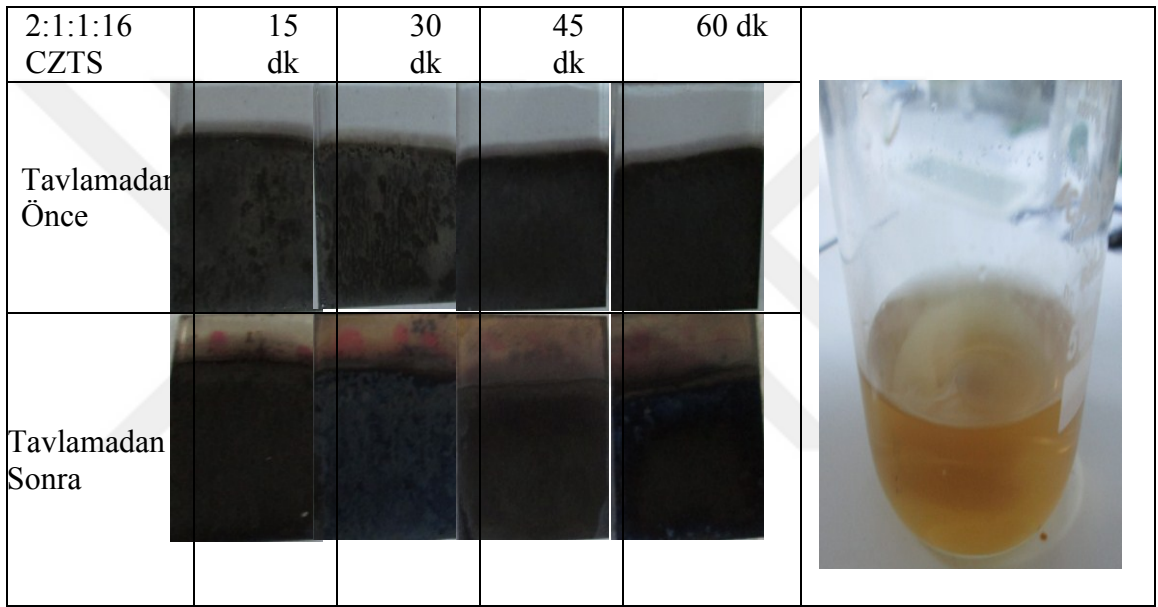
Çizelge 4.2.6. 2:1:1:12 molar orana sahip çözelti ortamında gerçekleştirilen biriktirme ve tavlama sonrası elde edilen filmlerin direnç değerleri (F-F:Filmden filme, F-K: Filmden kontağa, K-K: Kontakten kontağa)

Tavlama Sonrası Yüzey Dirençleri (1/cm ²)	F-F	F-K	K-K
15 dk	23 MΩ	17 MΩ	850 Ω
30 dk	7,14 MΩ	6,34 MΩ	2 kΩ
45 dk	1,6 MΩ	2,7 MΩ	1,4 kΩ
60 dk	1,4 MΩ	4,8 MΩ	3,4 kΩ

2:1:1:16 molar orana sahip çözelti ortamında gerçekleştirilen elektrobiriktirme sonucu elde edilen filmlerin ve bu filmlerin tavlama işlemi sonucu görüntüleri ve multimetre yardımıyla ölçülen direnç değerleri çizelge 4.2.7. ve çizelge 4.2.8. 'de belirtilmiştir. Bu görüntü ve değerlere göre, çözelti ortamının rengi koyu sarıdır ve renk bulanıklaşmıştır. Ayrıca elektrobiriktirme işlemi sırasında dökülmelerin azaldığı görülse de film kalınlığının azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum çözelti ortamındaki sülfür ortamının

artması ile doğrudan ilişkilidir. Çünkü sülfür atomunun iletkenlik değeri düşüktür ve bu yüzden çözelti ortamının elektrolit direncini artırmaktadır. Tavlama işlemi sonrası filmlerin direnç değerleri tavlama işlemi sırasında metal katyon grupları ile bağ kurmayan sülfür atomlarının yüzeye birikmesi sonucu oldukça yüksektir. 500 °C ve 60 dk tavlama parametrelerinde büyütülen CZTS numunesinin film direncinin iyileştiği gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.2.7. 2:1:1:12 molar orana sahip çözelti ortamı ve bu ortamda gerçekleştirilen biriktirme ve tavlama sonrası elde edilen filmlerin görüntüleri



Çizelge 4.2.8. 2:1:1:16 molar orana sahip çözelti ortamında gerçekleştirilen biriktirme ve tavlama sonrası elde edilen filmlerin direnç değerleri (F-F:Filmden filme, F-K: Filmden kontağa, K-K: Kontakdan kontağa)

Tavlama Sonrası Yüzey Dirençleri (1/cm ²)	F-F (ort.)	F-K (ort.)	K-K
15 dk	151 kΩ	93 kΩ	850 Ω
30 dk	568 kΩ	814 kΩ	2 kΩ
45 dk	517 kΩ	3,24 MΩ	1,4 kΩ
60 dk	62 kΩ	52 kΩ	3,4 kΩ

2:1:1:4 konsantrasyonlu çözelti içerisinde FTO yüzeyine -1,15 V potansiyel uygulanarak 45 dk süre boyunca biriktirilen Cu-Zn-Sn-S filminin, 500C de 10C/dk sıcaklık artış hızı ile yapılan tavlama işleminde genel olarak 15 dk, 30 dk, 45 dk ve 60 dk bekleme

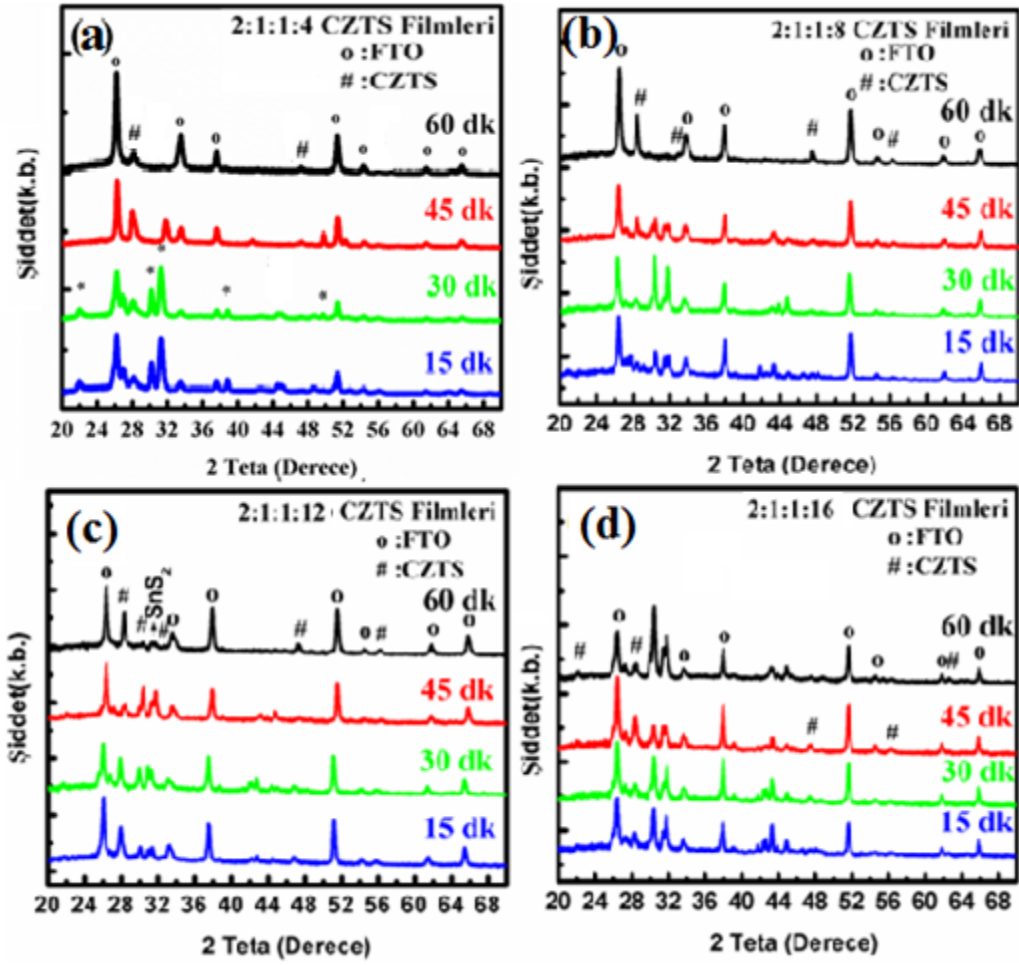
sürelerinde CZTS filmi oluşmakla beraber, oluşan CZTS desenleri dışında bazı safsızlıkların oluşturduğu desenler de görülmektedir. Özellikle CuZn fazlarının XRD analizinde yapmış olduğu desenler 15 dk, 30 dk 45 dk ve 60 dk bekleme sürelerinde görülmesi tavlama işlemi öncesi FTO yüzeyine biriktirilen sülfürün yeterli gelmediğini göstermektedir. Bu durum tavlama sıcaklığının artması ile beraber sülfür elementinin buharlaşması ve buhar fazı olarak film yüzeyinden kaybolması ile açıklanabilir. Bu sebeple dörtlü CZTS yapısının oluşması için 2:1:1:4 konsantrasyonundaki sülfürün yeterli gelmediği ve çözelti içerisindeki sülfür konsantrasyonunun artırılması gerektiği düşünülmektedir.

2:1:1:8 konsantrasyonlu çözelti içerisinde FTO yüzeyine -1,15 V potansiyel uygulanarak 45 dk süre boyunca biriktirilen Cu-Zn-Sn-S filminin, 500C de 10C/dk sıcaklık artış hızı ile yapılan tavlama işleminde genel olarak 15 dk, 30 dk, 45 dk ve 60 dk bekleme sürelerinde CZTS filmi oluşmakla beraber, oluşan CZTS desenleri dışında bazı safsızlıkların oluşturduğu desenler de görülmektedir. Oluşan bu safsızlıkların 45 dk bekleme süresinde kaybolmaya başladığı görülmektedir. 60 dk bekleme süresinde ise oluşan dörtlü yapının oluştuğu yorumu (112) ana yöneliminin yapmış olduğu desenlerin küçülmesi ve dar bir hal alması sebebiyle yapılabilir.

2:1:1:12 konsantrasyonlu çözelti içerisinde FTO yüzeyine -1,15 V potansiyel uygulanarak 45 dk süre boyunca biriktirilen Cu-Zn-Sn-S filminin, 500C de 10C/dk sıcaklık artış hızı ile yapılan tavlama işleminde genel olarak 15 dk, 30 dk, 45 dk ve 60 dk bekleme sürelerinde CZTS filmi oluşmakla beraber, oluşan CZTS desenleri dışında bazı safsızlıkların oluşturduğu desenler de görülmektedir. Bekleme süresiyle beraber artan (112) yönelimi pik şiddetinin 45 dk bekleme süresi sonrası küçülmesi sebebiyle oluşan safsızlıkların 45 dk-60 dk bekleme süresi aralığında kaybolacağı ve CZTS yapısının oluşacağı yorumu yapılabilir.

2:1:1:16 konsantrasyonlu çözelti içerisinde FTO yüzeyine -1,15 V potansiyel uygulanarak 45 dk süre boyunca biriktirilen Cu-Zn-Sn-S filminin, 500C de 10C/dk sıcaklık artış hızı ile yapılan tavlama işleminde genel olarak 15 dk, 30 dk, 45 dk ve 60 dk bekleme sürelerinde CZTS filmi oluşmakla beraber, oluşan CZTS desenleri dışında bazı safsızlıkların oluşturduğu desenler de görülmektedir. Bekleme süresiyle beraber artan (112) yönelimi pik şiddetinin 45 dk bekleme süresi sonrası küçülmesi sebebiyle oluşan safsızlıkların 45 dk-60 dk bekleme süresi aralığında kaybolacağı ve CZTS yapısının oluşacağı yorumu yapılabilir.

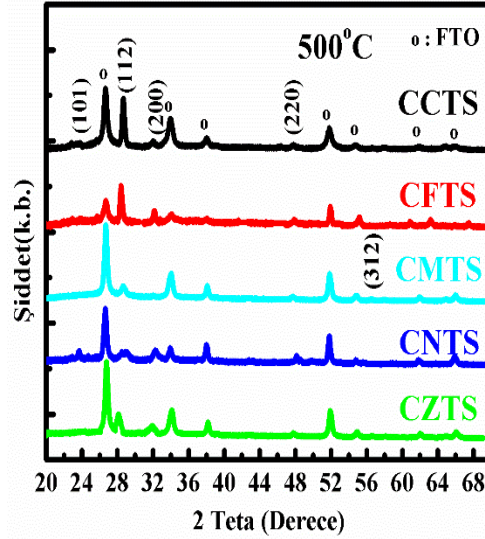
Elde edilen bulgular Şekil 4.2.1' de gösterilmiştir.



Şekil 4.2.1. (a) 2:1:1:4 (b) 2:1:1:8 (c) 2:1:1:12 (d) 2:1:1:16 çözelti ortamında kaplanıp, 500C' de ve 15 dk, 30 dk 45 dk ve 60 dk bekleme sürelerinde tavlanan CZTS filmlerin XRD Analizi

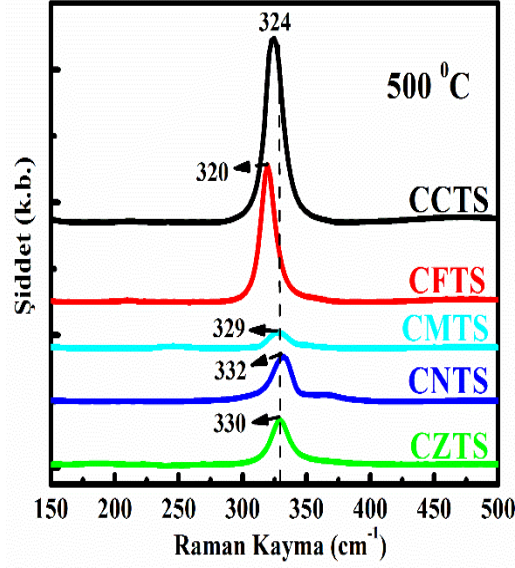
Tüm filmlerin ve oluşturulacak hücrelerin aynı şartlar altında üretilerek değerlendirilebilmesi amacıyla diğer CXTS (X= Co, Fe, Ni ve Mn) filmleri CZTS'de olduğu gibi aynı şartlarda elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle üretilmiş ve 500 °C'de 60 dk boyunca tavlama işlemi uygulanmıştır. CXTS filmlerinin sentezinde kullanılan Co, Fe, Ni ve Mn kationlarının kesterit yapısı üzerindeki yapısal etkilerini incelemek amacı ile aynı koşullarda üretilen CXTS filmlerinin de XRD ölçümleri alınmıştır. Elde edilen XRD desenleri Şekil 4.2.2' de gösterilmektedir. Beklenildiği gibi CZTS filmlerin XRD analizlerinden belirlenen kesterit faza ait kırınım açlarına benzer açılar olan 28.2°, 33.0°, 47.2° ve 56.0° sırasıyla (112), (200), (220) ve (312) yönelimlerine denk gelen kırınım desenlerine sahip oldukları görülmüştür. Dahası, kesterit yapısına ait olmayan ikincil fazların (safsızlıklar) görülmemesinden dolayı 500 °C tavlama sıcaklığı

ve 60 dk tavlama süresinin CCTS, CFTS, CNTS ve CMTS yapıları için de uygun olduğu söylenilebilir. Şekil 4.1.3'de gösterildiği gibi, CCTS filminin kristal kalitesinin diğer filmlere nazaran daha iyi olduğu ve CNTS filminin ise en kötü kristal kaliteye sahip olduğu görülmektedir. CCTS yapısının kristalinitesinin en iyi olmasının temel sebebi olarak, iyonik yarıçapı 60 pm olan Zn^{+2} katyonu yerine kristal iyonik yarıçapı 58 pm olan Co^{+2} katyonun kesterit yapısına girmesi söylenebilir. Çünkü yapıya giren katyonun iyonik yarıçapı arttıkça kesterit kafes yapısı bozulmaya başlar ve dolayısıyla kristal kalitesi giderek düşer (Maslen, 1967; Jia, 1991; Pendás, ve ark. 1998). İyonik yarıçap farklı koordinasyon sayılarına göre değişim gösterebilirken; diğer Fe^{+2} , Ni^{+2} ve Mn^{+2} katyonlarının dördü koordinasyon sayısına göre iyonik yarıçapları sırasıyla 63, 55 ve 66 pm olduğu göz önüne alındığında, Ni^{+2} katyonun kristal yarıçapı, diğer X katyonlarına nazaran daha küçük olmasına karşın, CNTS yapısının kristal kalitesi diğer yapılara göre daha kötü olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni olarak, kesterit kristal kafesine yerleşen katyonun kristal yarıçapı çok küçük olduğunda kesterit kristal kafeste içe doğru çökmeler başlar ve bunun sonucunda da kristal kalitenin düşmeye başladığı söylenebilir (Kapustinskii, 1956; Li, ve ark. 2007; Kudo, ve ark., 2013). CCTS, CFTS, CNTS, CMTS, CZTS filmlerinin kristal kaliteleri Şekil 4.2.2.'de görülmekte olup, bu yapıların kafes gerilme (lattice strain) değerleri CCTS, CFTS, CMTS, CNTS, ve CZTS için sırasıyla 0,0114, 0,0107, 0,0132, 0,0152 ve 0,0155 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, XRD analizine, X katyonlarının kristal yarıçaplarının yanısıra, X katyonlarının elektrokimyasal yöntemle FTO üzerine biriktirilmesi sebebiyle, elektronegativite değerlerinin sırasıyla 1.91, 1.88, 1.83, 1.9, 1.81 olması (Nwosu, 2012), filmlerin kristal kalitesine etki edebilir. FTO üzerine biriktirilen bu X katyonlarının farklı elektronegatif değere sahip olması, X katyonlarının kompozisyonuna göre CXTS yapısının kristal kalitesinde değişime sebebiyet verebilir (Thompson ve ark. 2016). Tüm XRD sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, kesterit yapısında yüksek bir kristalite elde edebilmek için en uygun katyonun Co^{+2} daha sonra Fe^{+2} katyonu olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.2.2. 500 °C’de 60 dk tavlanan tek adımda üretilmiş CXTS filmlerin XRD kırınım desenleri

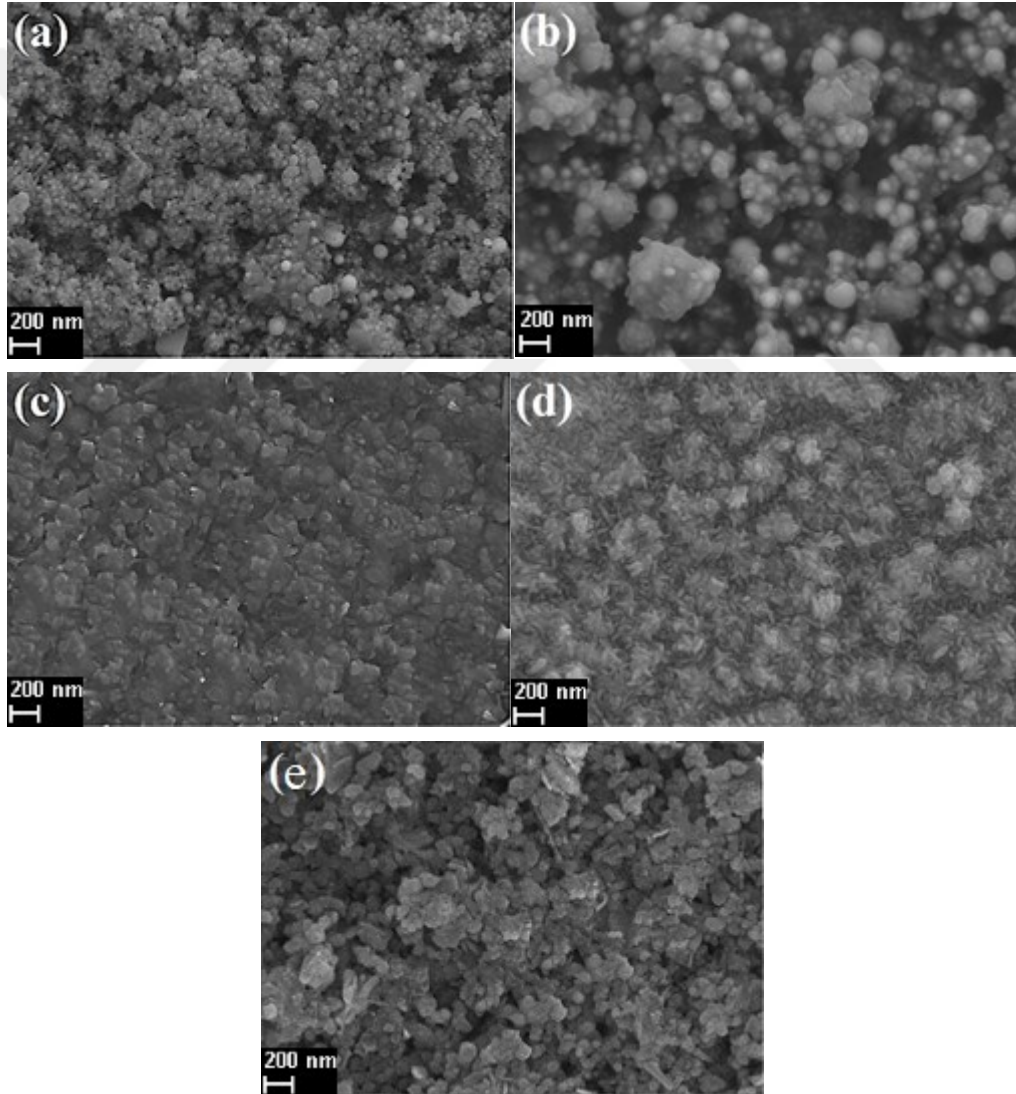
500 °C’de ve 60 dk tavlama parametreleriyle elde edilen CXTS filmlerinin Raman analizleri Şekil 4.2.3’ de verilmiştir. Raman analizinde gözlenen ana pik desenine göre, CCTS filmi 324 cm^{-1} , CFTS için 320 cm^{-1} , CZTS için 330 cm^{-1} , CNTS için 332 cm^{-1} ve CMTS için ise 329 cm^{-1} değerlerinde oluştuğu görülmektedir. Bu sonuçların literatürde verilen değerler ile uyumlu olduğu görülmektedir (Biesinger, ve ark. 2011; Fontan ve ark., 2012; Pham, ve ark. 2014; Chen, ve ark. 2016). Raman analizlerinde herhangi bir ikincil fazın görülmemiş ve CXTS filmlerinde $320\text{-}332\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pik şiddetleri dikkate alındığında CCTS filminin kristal yapısının diğer filmlere göre daha iyi olduğu ve CFTS filminin yine bu trendde olduğu, CMTS filminin ise en kötü olduğu söylenebilir. Ayrıca, değişen X metalleri ile birlikte baskın pikte CZTS’ye göre kırmızıya-kayma (CCTS, CFTS ve CMTS) ya da maviye-kayma (CNTS) oluşmaktadır. Kırmızıya-kayma genellikle tane boyutunun küçüldüğüne maviye-kayma ise büyüdüğüne işaret etmektedir (Liu, ve ark. 2003). Bu durum Şekil 4.2.5.’ de belirtilen SEM görüntülerine göre CXTS filmlerinin tanecik boyutları ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca yapı içerisindeki kompozisyonun değişmesiyle beraber fonon titreşimleri değişeceğinden maviye ya da kırmızıya kayma meydana gelebilir (Xidong, ve ark. 2016).



Şekil 4.2.3. 500 °C’de 60 dk tavlanan tek adımda üretilmiş CXTS filmlerinin Raman spektrumları

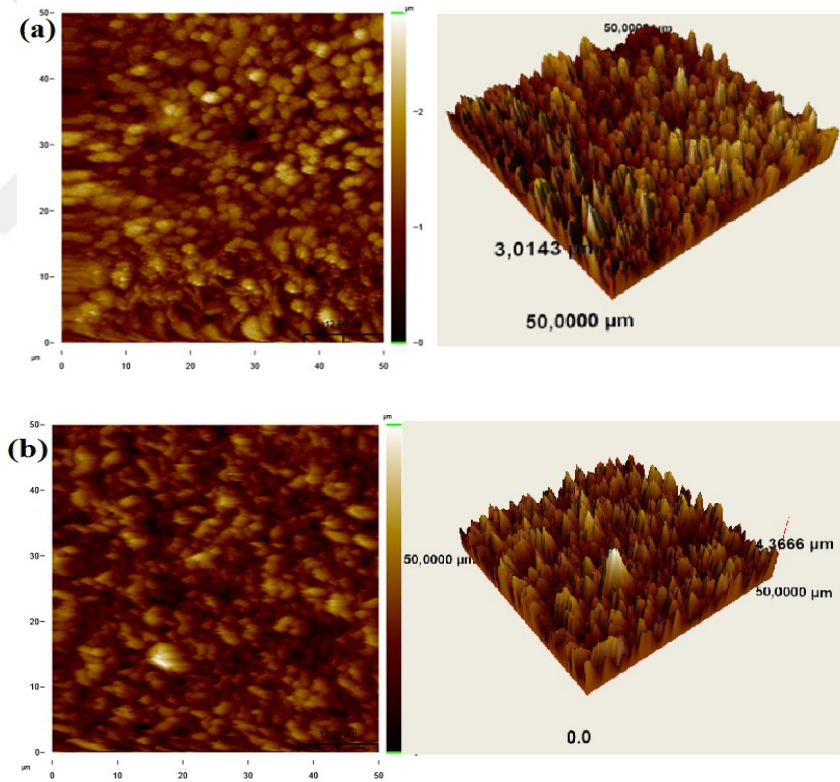
Belirlenen parametrelerle üretilen CXTS filmlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.2.4.’deki görülmektedir. Genel olarak SEM görüntüleri incelendiğinde, ikincil fazlara ait herhangi bir oluşumun olmadığı tamamen saf yapıların oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, içerdikleri farklı katyonlardan dolayı CXTS filmlerinin yüzey morfolojileri oldukça farklı olduğu gözlemlenmektedir. Bunun temel sebebinin büyüme/çekirdeklenme mekanizmalarının değişiklik göstermesi olduğu söylenebilir (Jiang ve Yan, 2013; Ghosh, ve ark. 2016). Şekil 4.2.4.’ de gösterildiği gibi, CCTS ve CFTS filmlerinin morfolojik yapıları küresel taneler içerirken, CMTS ve CZTS rastgele parçacıklar ve CNTS fasülye tanelerine benzer parçacıklar içermektedir. CCTS, CFTS, CMTS, CNTS ve CZTS tanelerinin boyutları sırasıyla ortalama olarak yaklaşık 60, 100, 200, 150 ve 180 nm olduğu belirlenmiştir. Küçük tane boyutuna sahip bir morfolojinin yüzey alanın daha geniş olduğu bilindiğinden dolayı yüzey alanlarının genişlikleri sırasıyla CCTS>CFTS>CNTS>CZTS>CMTS olarak sıralanabilir (Wu, ve ark. 2017). Dahası, CCTS filminde yoğun bir oluşum gözlemlenmesinin yanında gözenekli bir yapıya sahip olduğu da görülmektedir. Aynı şekilde CFTS filminin de gözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir ancak, gözenek genişliklerinin büyük olmasından dolayı porozitesinin CCTS’ye göre düşük olduğu söylenebilir. Diğer taraftan CMTS, CNTS ve CZTS filmlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, tüm filmlerin yüzeyinde oldukça yoğun bir yapı görülürken, CMTS filminin porozitesinin diğerlerine nazaran düşük olduğu, CNTS filmin porozitesinin, CZTS filmi ile yakın bir seviyede olduğu söylenebilir. Gözenek

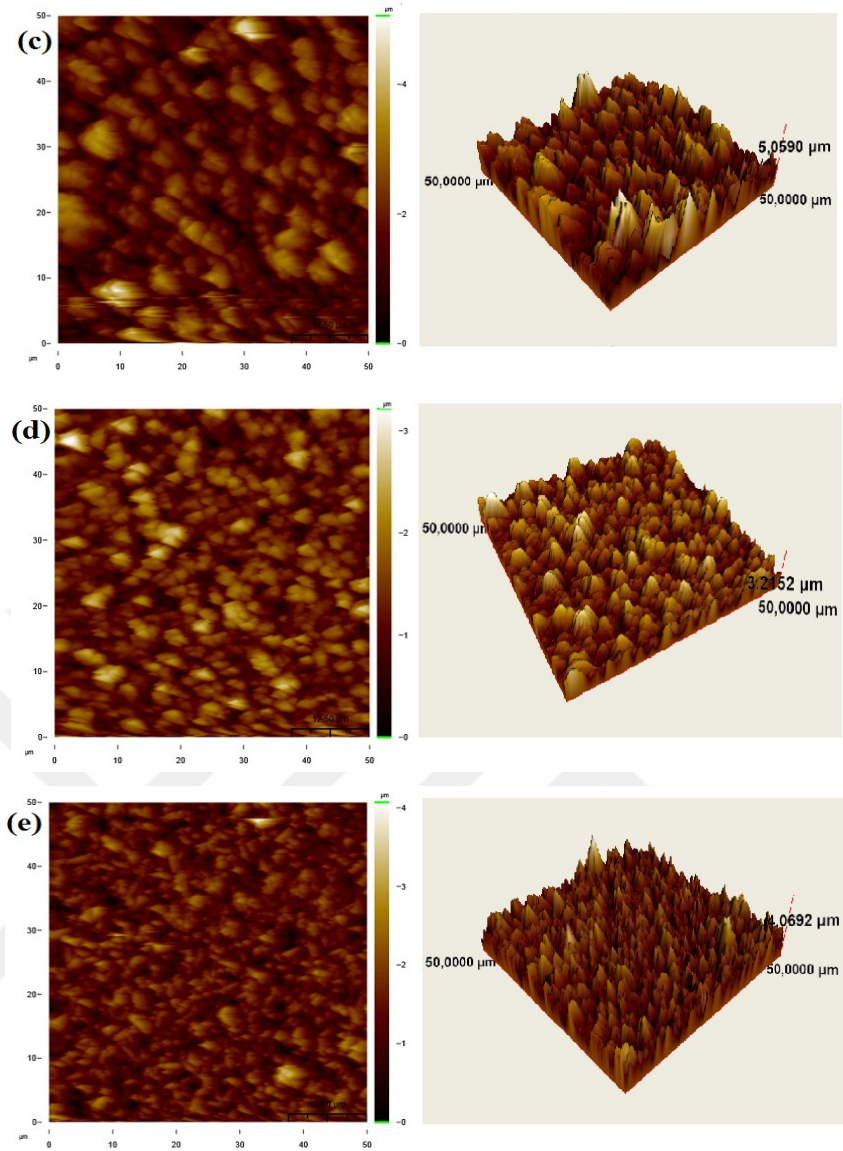
yapısı, BDGH'lerde kullanılan karşıt elektrotlar için oldukça önem arz etmektedir. Gözenek yapı sayesinde elektrolit porlara dolarak elektrolit/kataliz malzeme arasında daha fazla etkileşimin olmasını sağlar ve bunun sonucunda elektrolit içerisinde gerçekleşen indirgenme tepkime oranı artar (Wang, ve ark., 2016). Dahası, elektrolit çiftinin karşıt elektrot yüzeyinde difüzyon kabiliyetini geliştirerek indirgenme tepkime hızı da artmış olur. Bu sayede, BDGH aygıtının performansında önemli bir rol oynayan kısa devre akım yoğunluğunu (J_{sc}) iyileştirilmiş olur (Lee, 2012; Chuang, ve ark. 2014). Bu yüzden, tüm filmlerin SEM analizleri birlikte incelendiğinde, geniş yüzey alanları ve yüksek porozite seyirlerinden dolayı en uygun filmlerin önce CCTS daha sonra CFTS, CNTS, CZTS ve CMTS olduğu söylenebilir.



Şekil 4.2.4. Tek adımda üretilmiş 550 °C'de 60 dk tavlanan a) CCTS, b) CFTS, c) CMTS d), CNTS ve e) CZTS filmlerinin SEM görüntüleri

CXTS filmlerinin yüzey özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için ek olarak Şekil 4.2.5. 'de gösterilen AFM görüntüleri alınmıştır. CXTS film yüzeyleri $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ 'lik alanda ve $40 \mu\text{m/s}$ hızla "Tapping Mode" yöntemi ile taranmıştır. Şekil 38'den anlaşılacağı üzere, SEM ölçümlerinden ulaşılan görüntülere benzer AFM görüntüleri elde edilmiştir. Beklendiği gibi, tane boyutları CMTS filmi için en büyük olurken, CCTS filmi için en küçük olmaktadır. Tane boyutu küçüldükçe pürüzlülüğün arttığı ve bunun sonucunda yüzey alanının genişlediği bilinmektedir (De Oliveira ve ark. 2012; Retnasamy, ve ark. 2014). AFM analizlerinden CCTS, CFTS, CMTS, CNTS ve CZTS filmleri için belirlenen yüzey pürüzlülüğü değerleri (RMS) sırasıyla 0.52, 0.41, 0.25, 0.38 ve $0.36 \mu\text{m}$ 'dir. Bu da, yüzey alanlarının $\text{CCTS} > \text{CFTS} > \text{CNTS} > \text{CZTS} > \text{CMTS}$ şeklinde sıralandığına işaret etmektedir. AFM analizinden elde edilen sonuçların SEM ölçümleri ile bire bir örtüştüğü anlaşılmaktadır.

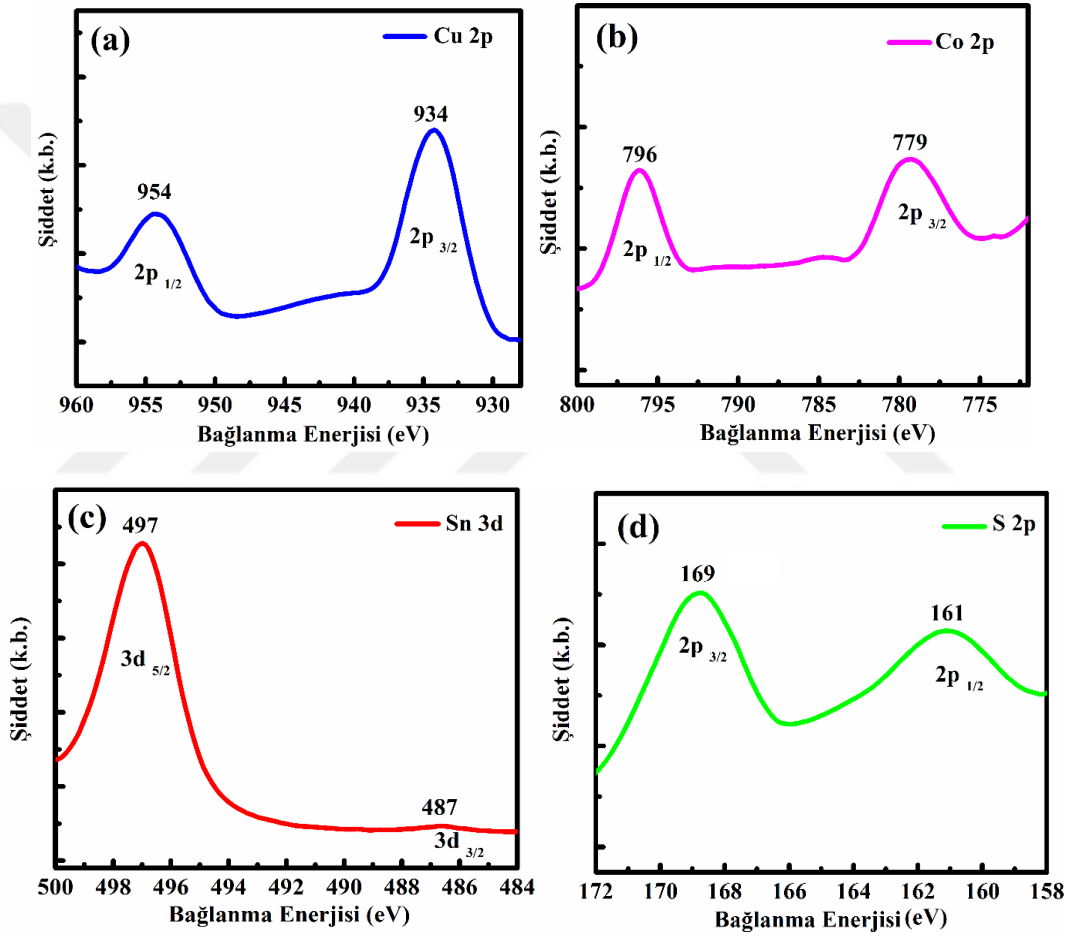




Şekil 4.2.5. 550 ⁰C’de 60 dk tavlanan tek adımda üretilmiş a) CCTS, b) CFTS, c) CMTS d), CNTS ve e) CZTS filmlerinin AFM görüntüleri (sol 2-D ve sağ 3-D)

XPS analiz tekniği filmin üzerinden elektron ayrıştırılması ile ilişkili olan bir elementel analiz tipidir. Dışarıdan uyarılarak yörünge üzerinden ayrıştırılan elektron oluşturduğu boşluk üzerinden atom yörüngesinde bulunan diğer elektronlar hareket kabiliyeti kazanır ve yörünge üzerinde elektriksel alan oluşur. Boşluğa yüksek enerji seviyesindeki diğer elektronlar gelerek farklı enerji seviyesindeki elektron boşluğu doldurur. Bu şekilde kopan elektronun oluşturduğu boşluğa gelen elektronun enerji seviyesine göre elementel analiz gerçekleştirilir. Filmin iletkenliği burada önemlidir ve yalıtkan yüzeye sahip filmlerde düşük enerji seviyesindeki elektronların uyarımı söz konusu olabilir. Bu durum ise sonucu doğrudan etkileyebilir. XPS ölçümünün pik

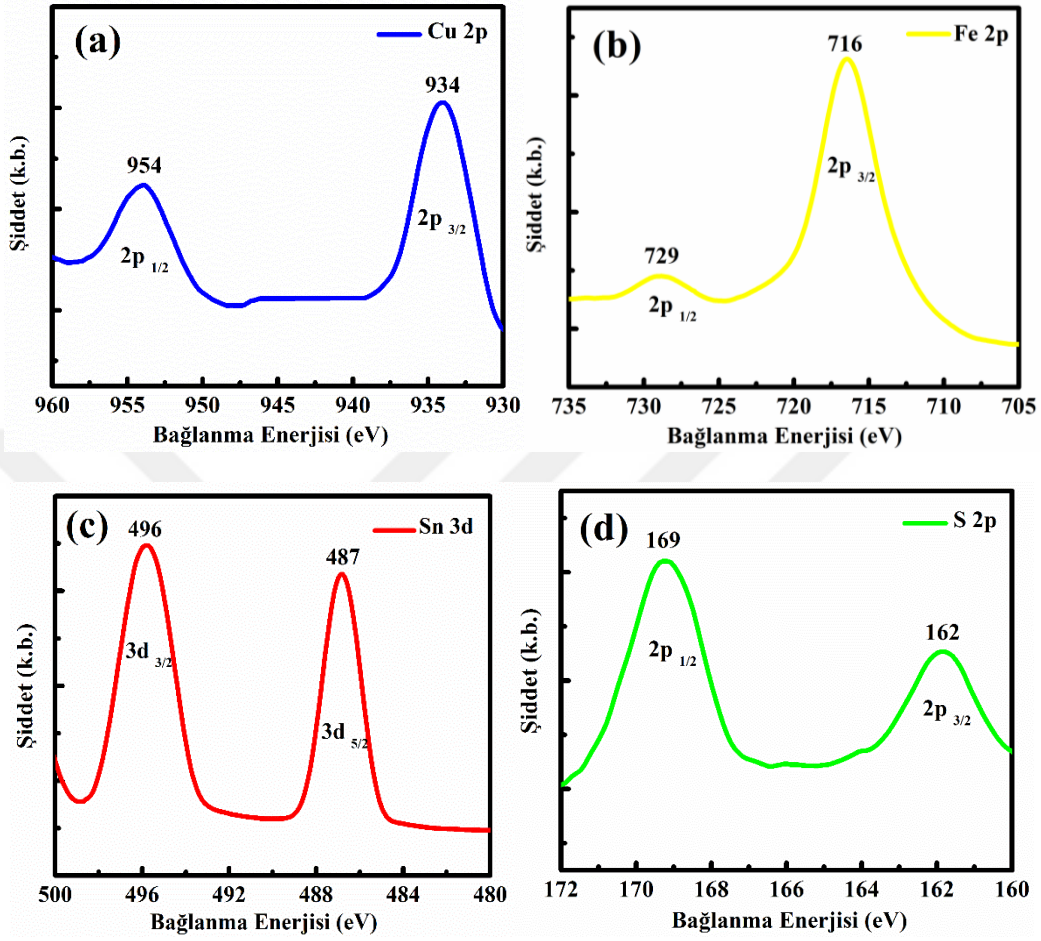
pozisyonu malzemenin kimyasal durumuna göre bağlanma enerjisi hakkında bilgi verir (Venezia, 2003). Her bir CXTS yapısı için gerçekleştirilen XPS analizleri Şekil 4.2.6. - 4.2.10.' de verilmiştir. CXTS filmlerine ait XPS analizi grafikleri incelediğinde, CCTS filminin Cu elementi için bağlanma enerjileri $2p_{3/2}$ orbitalinin 934 eV, $2p_{1/2}$ orbitalinin 954 eV, Co elementi için $2p_{3/2}$ orbitalinin 779 eV, $2p_{1/2}$ orbitalinin 796 eV, Sn elementi için $3d_{5/2}$ orbitalinin 497 eV, $3d_{3/2}$ orbitalinin 487 eV ve sülfür elementi için $2p_{3/2}$ orbitalinin 162 eV, $2p_{1/2}$ orbitalinin 169 eV olarak bulunmuştur. Sonuçlar literatürle kıyaslandığında uyumlu görünmektedir (Zhao, ve ark., 2016; Cui, ve ark., 2016).



Şekil 4.2.6. CCTS filmine ait (a) Cu, (b) Co, (c) Sn ve (d) S elementlerinin yüksek çözünürlükteki XPS grafikleri

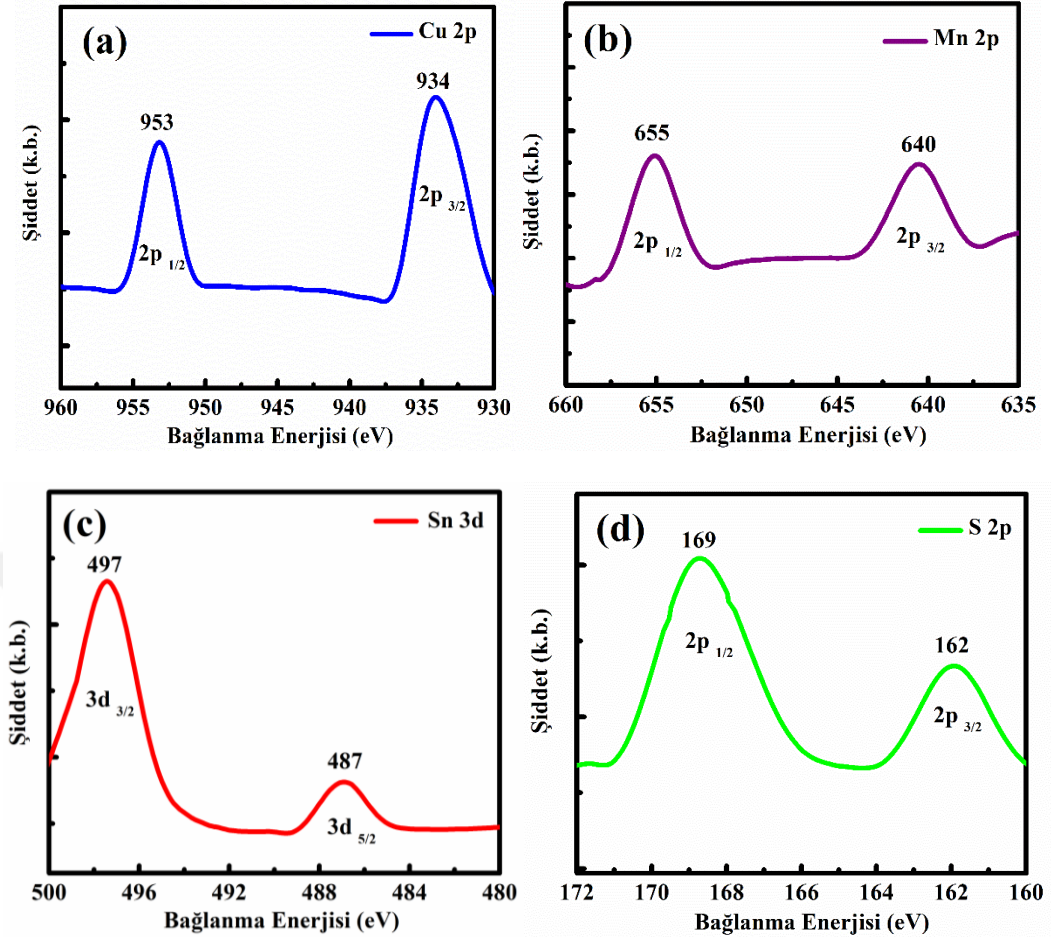
Şekil 4.2.7.'de gösterildiği gibi, CFTS filminin Cu elementi için bağlanma enerjileri $2p_{3/2}$ orbitalinin 934 eV, $2p_{1/2}$ orbitalinin 954 eV, Fe elementi için $2p_{3/2}$ orbitalinin 716 eV, $2p_{1/2}$ orbitalinin 729 eV, Sn elementi için $3d_{5/2}$ orbitalinin 487 eV, $3d_{3/2}$ orbitalinin 497 eV ve sülfür elementi için $2p_{3/2}$ orbitalinin 162 eV, $2p_{1/2}$ orbitalinin 169 eV olarak

bulunmuştur. Sonuçlar literatürle kıyaslandığında uyumlu olduğu görülmektedir (Li, ve ark., 2014; Cui, ve ark., 2016). Elde edilen bulgulara göre Cu ve Co elementinin diğer elementlere nazaran daha az sayıda olduğu da görülmektedir.



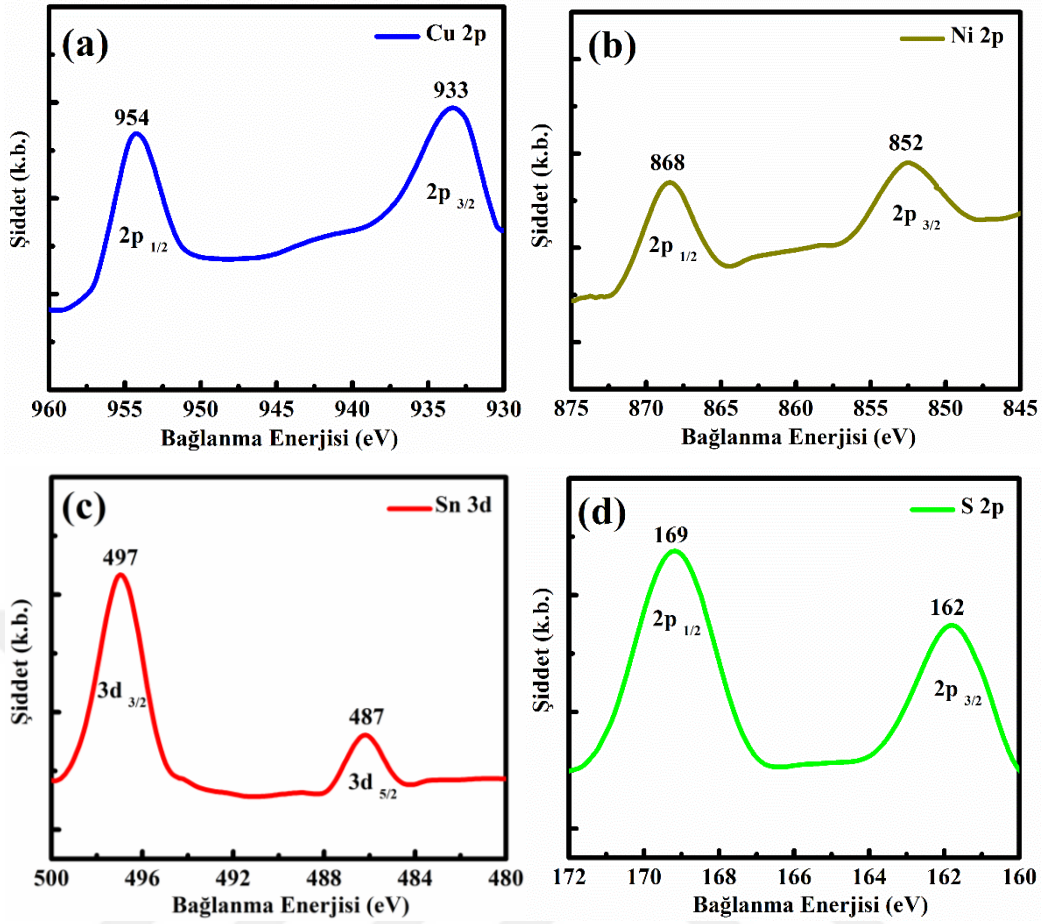
Şekil 4.2.7. CFTS filmine ait (a) Cu, (b) Fe, (c) Sn ve (d) S elementlerinin yüksek çözünürlükteki XPS grafikleri

Şekil 4.2.8.'de gösterilen CMTS filmin Cu elementi için bağlanma enerjileri $2p_{3/2}$ orbitalinin 934 eV, $2p_{1/2}$ orbitalinin 953 eV, Mn elementi için $2p_{3/2}$ orbitalinin 640 eV, $2p_{1/2}$ orbitalinin 655 eV, Sn elementi için $3d_{5/2}$ orbitalinin 487 eV, $3d_{3/2}$ orbitalinin 497 eV ve sülfür elementi için $2p_{3/2}$ orbitalinin 162 eV, $2p_{1/2}$ orbitalinin 169 eV olarak bulunmuştur. Sonuçlar literatürle kıyaslandığında uyumlu olduğu görülmektedir (Chen, ve ark. 2016; Cui, ve ark. 2016).



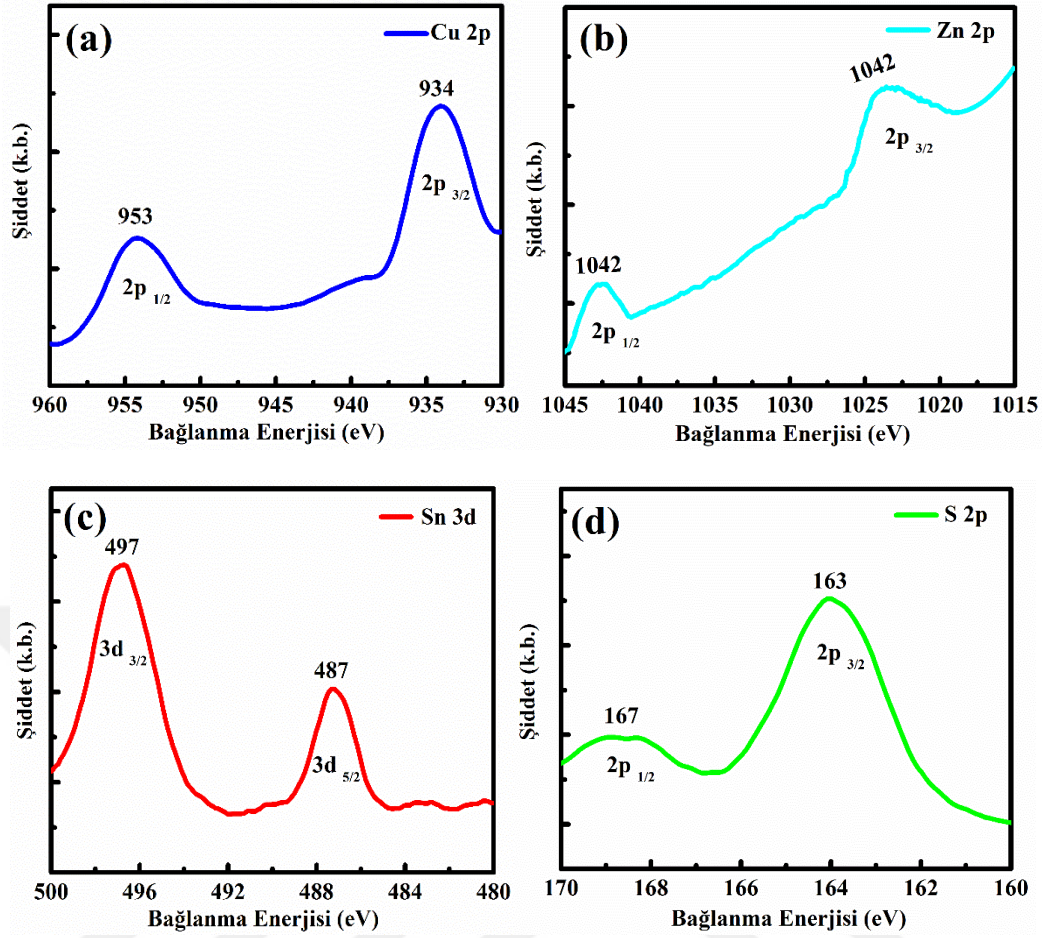
Şekil 4.2.8. CMTS filmine ait (a) Cu, (b) Mn, (c) Sn ve (d) S elementlerinin yüksek çözünürlükteki XPS grafikleri

CNTS filminin Cu elementi için bağlanma enerjileri $2p_{3/2}$ orbitalinin 933 eV, $2p_{1/2}$ orbitalinin 954 eV, Ni elementi için $2p_{3/2}$ orbitalinin 852 eV, $2p_{1/2}$ orbitalinin 868 eV, Sn elementi için $3d_{5/2}$ orbitalinin 487 eV, $3d_{3/2}$ orbitalinin 497 eV ve sülfür elementi için $2p_{3/2}$ orbitalinin 162 eV, $2p_{1/2}$ orbitalinin 169 eV olarak bulunduğunu gösteren grafikler Şekil 4.2.9. 'da sergilenmektedir. Sonuçlar literatürle kıyaslandığında uyumlu olduğu görülmektedir (Chen, ve ark. 2016; Cui, ve ark. 2016).



Şekil 4.2.9. CNTS filmine ait (a) Cu, (b) Ni, (c) Sn ve (d) S elementlerinin yüksek çözünürlükteki XPS grafikleri

Son olarak, CZTS filminin Cu elementi için bağlanma enerjileri $2p_{3/2}$ orbitalinin 934 eV, $2p_{1/2}$ orbitalinin 953 eV, Zn elementi için $2p_{3/2}$ orbitalinin 1022 eV, $2p_{1/2}$ orbitalinin 1042 eV, Sn elementi için $3d_{5/2}$ orbitalinin 487 eV, $3d_{3/2}$ orbitalinin 497 eV ve sülfür elementi için $2p_{3/2}$ orbitalinin 163 eV, $2p_{1/2}$ orbitalinin 167 eV olduğna işaret eden XPS grafikleri Şekil 4.2.10 'de verilmiştir. Sonuçlar literatürle kıyaslandığında uyumlu olduğu görülmektedir (Hurtado ve ark. 2014).



Şekil 4.2.10. CZTS filmine ait (a) Cu, (b) Zn, (c) Sn ve (d) S elementlerinin yüksek çözünürlükteki XPS grafikleri

CXTS filmlerini oluşturan Cu-X-Sn-S elementlerinin XPS analizi yardımıyla yükseltgenme durumları incelenmiş olup, CXTS tetragonal kristal kafesini oluşturan bu elementlerin bağlanma enerjileri ile eşleştiği için film yüzeyinde varlığı gözlemlenmiştir. Ayrıca S elementinin bağlanma enerjisi tüm filmlerdeki katyon gruplarının bağlanma enerjilerinden düşük olduğu için katyon grupları ile iyonik bağ yapısı içerisinde olduğu söylenebilir. XPS analizine göre, CXTS filmlerini oluşturan elementler içerisinde Cu elementinin değerlik elektron sayısını gösteren $2p_{1/2}$ ve $2p_{3/2}$ durumlarının desenlerinde herhangi bir kayma, üçüncü bir pik veya görülen piklerde yarılmamanın olmaması CXTS kristal kafesi içerisinde Cu^{+1} katyonik formunda bulunduğu söylenebilir. Sn elementinin değerlik elektron sayısını gösteren $3d_{3/2}$ ve $3d_{5/2}$ durumlarının desenlerinde herhangi bir kayma, üçüncü bir pik veya görülen piklerde yarılmamanın olmaması CXTS kristal kafesi içerisinde Sn^{+4} katyonik formunda bulunduğu söylenebilir. X elementlerinin değerlik elektron sayısını gösteren $2p_{1/2}$ ve $2p_{3/2}$

durumlarının desenlerinde herhangi bir kayma, üçüncü bir pik veya görülen piklerde yarılmamanın olmaması CXTS kristal kafesi içerisinde X^{+2} katyonik formunda bulunduğu söylenebilir (Verma, ve ark. 2017). CXTS filmini oluşturan elementlerin değerlik elektron sayısına göre XPS analizinde elde edilen bağlanma enerjilerinin desenlerindeki pik yerlerinde kayma gözlemlenmemesine rağmen, pik şiddetlerinde kısmen değişim söz konusudur. Bu durumun en önemli sebebi olarak, XPS analizinin film yüzeyinde derinlemesine analiz gerçekleştirilmesinden dolayı elementlerin film yüzeyindeki konsantrasyonlarının farklı olması gösterilebilir (Aono, ve ark. 2013). Elektrokimyasal yöntemle FTO üzerine biriktirilen elementlerin difüzyon hızlarının farklı olması bu duruma etki etmektedir (Galus, 1984).

4.3. CXTS İnce Filmlerinin Elektriksel Karakterizasyonu

Yapısal karakterizasyon analizinde elde edilen bulgulara göre, iyi bir kristallenme ile yüksek yüzey alanına sahip filmlerin büyütüldüğü gözlemlenmiş olup, bu durum CXTS filmlerinin elektrokatalitik aktivitesine doğrudan etkileyebilir çünkü aktif yüzey alanı ve yüksek iletkenlik değerleri yük iletimini, dolayısıyla karşıt elektrotta aranan bir özellik olan elektrokatalitik aktiviteyi artırıcı etkiye sahiptir. Karşıt elektrot olarak kullanılacak olan CXTS filmlerinin BDGH uygulamalarındaki performansını belirlemek amacı ile redoks elektrolit içerisindeki I_3^- 'ün indirgenme tepkimesi bakımından elektrokatalitik aktivitelerinin tayin edilmesi hayati bir önem taşımaktadır. Bu sebeple, CCTS, CFTS, CZTS, CMTS, ve CNTS karşıt elektrotların CV ölçümleri 0,1 M $LiClO_4$, 0,1 M LiI ve çözücü olarak ACN kullanılan çözelti ortamında 50 mV s^{-1} tarama hızıyla ve -0,5 V–0,3 V potansiyel aralıklarında elektrobiriktirme için kullanılan potansiyostat/galvanostat sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde, karşıt elektrot olarak Pt levha (1 cm^2), çalışma elektrotu olarak üretilen karşıt elektrotlar ve referans elektrotu olarak ise gümüş/gümüş klorür ($Ag/AgCl$) kullanılmıştır. CXTS karşıt elektrotlarına ait CV eğrileri Şekil 4.3.1.'de sergilenmektedir. Şekil 4.3.1.'de gösterildiği gibi CXTS karşıt elektrotların CV eğrileri I_3^- 'ün I^- 'ye indirgemesine işaret eden belirgin bir indirgenme ve bir yükseltgenme piki göstermektedir. İndirgenme piki, elektrolit içerisinde meydana gelen $I_3^- + 2e \rightarrow 3I^-$ tepkimesine karşılık gelmektedir. Karşıt elektrotların elektrokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması için katodik pik akım yoğunluğu (J_{red}) ve anodik pik akım yoğunluğu (J_{ox}) i ile J_{red} piki arasındaki mesafe olan E_{pp} değeri kullanılmaktadır (Zheng ve Li, 2014; He ve Tang, 2016). Daha yüksek bir J_{red} değeri ve

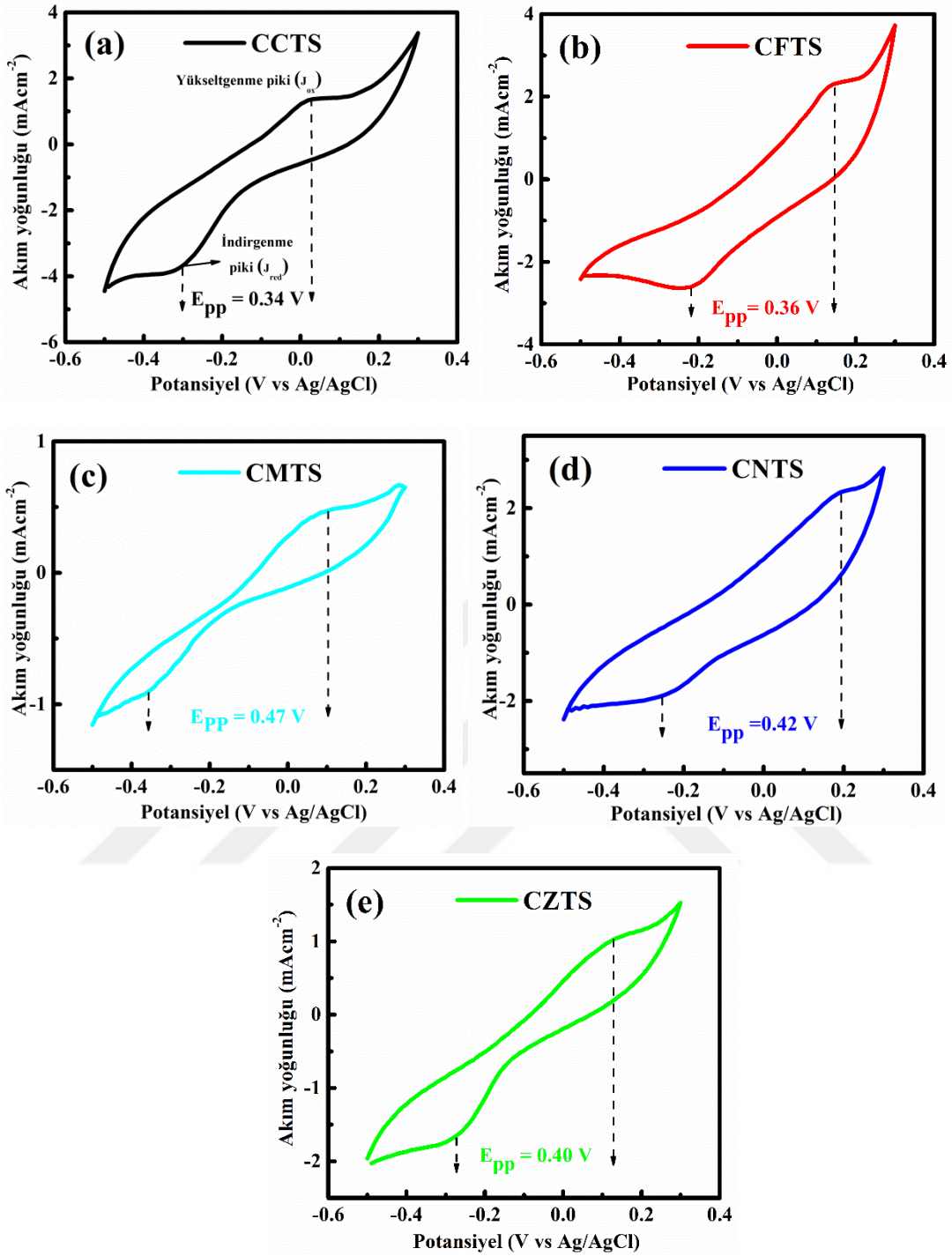
daha düşük bir E_{pp} değeri, önerilen karşıt elektrotun I_3^- 'ün I^- 'ya indirgenme tepkimesi ile ilişkili olan elektrokatalitik aktivitesinin yüksek olduğunu gösterir (Tributsch, ve ark. 2004). Şekil 4.3.1.'de görüldüğü üzere, redüksiyon pik şiddetleri CCTS, CFTS, CMTS, CNTS ve CZTS karşıt elektrotları için 3,72 , 2,61 , 0,96 , 1,85 ve 1,93 mAcm^{-2} şeklinde sıralanmaktadır. J_{red} değerlerinin bu şekilde sıralanması, CXTS yapısını tamamlayan Co, Fe, Ni, Zn ve Mn elementlerinin sıralamasının hem elektriksel iletkenlikleri hem de katalitik aktivite sıralaması ile aynı trendde olması ile ilişkili olduğu söylenebilir (Paulus, ve ark. 2002; Merki, ve ark. 2012; Gong, ve ark. 2012).

Co elementinin elektriksel iletkenliğinin ve bunun yanında katalitik aktivitesinin yüksek olmasından dolayı CCTS karşıt elektrotun J_{red} değeri en yüksek ve dolayısıyla elektrokatalitik aktivitesinin en yüksek olduğu söylenebilir. Karşıt elektrotun elektriksel iletkenliğinin yüksek olması sayesinde BDGH'nin dış devresinde akan yüklerin kayıp olmadan ve hızlı bir şekilde sıvı elektrolite aktarımı sağlanır ve bu da J_{sc} değerinin artmasına neden olur. Ayrıca, elektrokatalitik aktivitelerinin sıralamasının bu şekilde olmasının nedeni yüzey alanı genişliklerine ya da porozite seviyelerinde de atfedilebilir. Çünkü, geniş bir yüzey alanı sayesinde, sıvı elektrolitin film yüzeyinde daha fazla bulunan katalitik olarak aktif bölgelere hapsolmesine olanak verir. Dolayısıyla sıvı elektrolitin yüzeyle daha fazla etkileşmesi sayesinde iyon difüzyon mesafesi azalır ve bunun sonucunda elektron transfer hızı artarak J_{sc} artmış olur (Fu, ve ark., 2016; Zhou, ve ark., 2016; Tas ve ark., 2017). SEM ve AFM analizlerinden daha önce anlaşıldığı üzere, yüzey alanı genişlikleri sıralaması CCTS> CFTS> CNTS> CZTS> CMTS şeklideydi. Dolayısıyla buradan da üretilen karşıt elektrotların J_{red} değerlerinin sıralaması ile yüzey alanı genişliklerinin sıralamasının aynı olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, CCTS, CFTS, CNTS, CZTS ve CMTS karşıt elektrotların E_{pp} değerleri CV eğrilerinden sırasıyla 0,34 V, 0,36 V, 0,47 V, 0,44 V ve 0,40 V olarak hesaplanmıştır. Karşıt elektrotun E_{pp} değerinin yüksek olması BDGH'de aşırı potansiyel kaybına (over potential loss) dolayısıyla hücrenin iç enerji kaybının fazla olacağını da göstermektedir (Fu, ve ark., 2016; Zhou, ve ark., 2016; Tas ve ark., 2016;). Bu yüzden, CCTS karşıt elektrotu ile yapılan BDGH'nin dolum faktörü (FF) ve J_{sc} gibi fotovoltaik değerlerinin en yüksek olması beklenirken, CMTS'li hücreninkilerin ise en düşük olması beklenmektedir.

CV eğrileri bir bütün olarak değerlendirildiğinde, CCTS karşıt elektrotun J_{red} değerinin en yüksek olmasının yanında düşük bir E_{pp} değerine sahip olmasından dolayı bu karşıt

elektrotun BDGH'nin dış devresinde akan yükleri büyük bir oranda ve hızlı bir şekilde J_3^- 'ü indirmek üzere redoks elektrolite transfer edeceğine işaret etmektedir. Bu yüzden, CCTS karşıt elektrotlu BDGH'nin J_{sc} ve FF değerlerinin dolayısıyla dönüşüm verimliliğinin diğer hücelere nazaran daha yüksek olması beklenebilir. Tam tersi olarak, Mn temelli CMTS karşıt elektrotun J_{red} değerinin en düşük ve E_{pp} değerinin en yüksek olması sebebi ile CMTS esaslı BDGH'nin hem iç enerji kaybının yüksek olmasının hem de dış devreden sıvı elektrolite yük transferinin düşük olmasının sonucu olarak düşük bir fotovoltaj performans göstermesi muhtemel olacaktır. Bunun yanı sıra, CFTS ve CZTS karşıt elektrotları CCTS karşıt elektrotuna yakın elektrokatalitik aktivite sergilediği görülmektedir.

CV eğrileri bir bütün olarak değerlendirildiğinde, CCTS karşıt elektrotun J_{red} değerinin en yüksek olmasının yanında düşük bir E_{pp} değerine sahip olmasından dolayı bu karşıt elektrotun BDGH'nin dış devresinde akan yükleri büyük bir oranda ve hızlı bir şekilde J_3^- 'ü indirmek üzere redoks elektrolite transfer edeceğine işaret etmektedir (Şekil 4.3.1). Bu yüzden, CCTS karşıt elektrotlu BDGH'nin J_{sc} ve FF değerlerinin dolayısıyla dönüşüm verimliliğinin diğer hücelere nazaran daha yüksek olması beklenebilir. Tam tersi olarak, Mn temelli CMTS karşıt elektrotun J_{red} değerinin en düşük ve E_{pp} değerinin en yüksek olması sebebi ile CMTS esaslı BDGH'nin hem iç enerji kaybının yüksek olmasının hem de dış devreden sıvı elektrolite yük transferinin düşük olmasının sonucu olarak düşük bir fotovoltaj performans göstermesi muhtemel olacaktır (Şekil 4.3.3.a). Bunun yanı sıra, CFTS ve CZTS karşıt elektrotları CCTS karşıt elektrotuna yakın elektrokatalitik aktivite sergilediği görülmektedir. J_{red} pik akım değerleri ele alındığında, E_{pp} değerleri ile benzer sıralama göstermesiyle birlikte özellikle, CCTS, CFTS yüksek bir J_{red} değerinin olması ve CNTS karşıt elektrotunun kısmen yüksek bir J_{red} değerinin olması, bu karşıt elektrotun BDGH uygulamasında CZTS karşıt elektrotlarına yakın yüksek bir performans sergilemesi beklenmektedir.



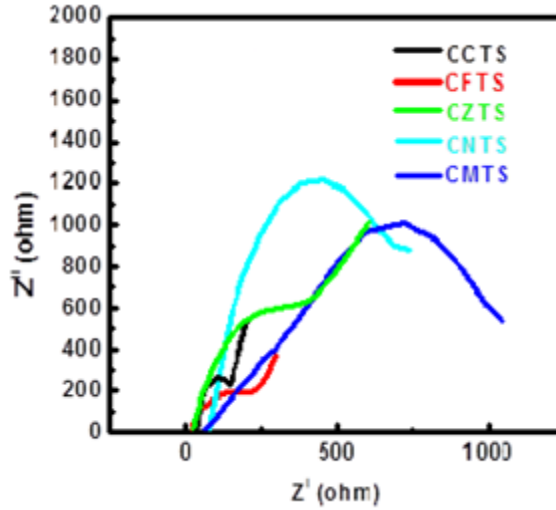
Şekil 4.3.1. Tek adımda üretilmiş (a) CCTS, (b) CFTS, (c) CMTS, (d) CNTS ve (e) CZTS karşıt elektrotların CV eğrileri (0,1M LiClO₄, 0,1M LiI ve ACN çözücüsü 3M KCl çözeltisi içeren Ag/AgCl RE, Pt KE)

CXTS karşıt elektrotları ile BDGH uygulamasında EIS değişimleri tayin edilmiştir. EIS metodundaki Nyquist diyagramında frekansın artmasına bağlı olarak tipik olarak 3 tane yarımçember görülebilir. BDGH'lerinde yük transferi nedeniyle oluşan kapasitif

empedans TiO_2 /boya ve KE/elektrolit arayüzeylerinde gerçekleşirken, kütle transferi ile oluşan direnç, karşıt elektrot tarafından indirgenmiş iyodit elektrolitinin boya molekülüne doğru ve tersinir tepkime ile kütle difüzyonu nedeniyle elektrolit içerisinde ohmik olarak gözlemlenmektedir. Ayrıca FTO/ TiO_2 arasında iş fonksiyonuna bağlı olarak gelişen elektron transferi sırasında seri direnç söz konusudur. Nyquist grafiğinin eş değer devre elemanları ile örtüştürüldüğünde, ohmik direnç (R_s), yük transfer direnci (R_{ct}) ve çift tabaka kapasitans değeri (C_{dl}) hakkında yorum yapılabilir. R_s değeri filmin ve filmin tutunmuş olduğu FTO tabakanın akıma karşı oluşturmuş olduğu seri direnç değeridir. R_s 10^6 - 10^5 Hz aralığında faz açısı değeri sıfır iken okunabilir. R_{ct} değeri karşıt elektrot ve elektrolit ara yüzeyinde yük transferi gerçekleşirken oluşan direnç değeridir. Bu değer frekansa bağlı olarak 10^6 -10 Hz orta bölgesinde ilk yarım daire şeklinde oluşan bölgeden okunabilir. Daha küçük R_{ct} değeri elektrodun aktif yüzey alanında elektrokatalitik özelliğinin daha iyi olduğunu göstermektedir. R_{ct} değerinin azalmasıyla BDGH'sinin fotovoltajik enerji dönüşüm verimliliğinin iç kayıpların azalmasından dolayı, artacağı söylenebilir (Thomas ve ark., 2014; Wei, ve ark., 2016).

CXTS karşıt elektrotlu 10^6 -100 Hz arasında BDGH'lerinin EIS değişimlerini incelediğimizde, gözlemlenen tek yarımçember KE/elektrolit arasındaki yük transfer direncini vermektedir. CCTS karşıt elektrotlu BDGH'sinde KE ve elektrolit arasında yük transfer direncinin daha düşük (125 ohm.cm^{-2}) ve bu sebeple yük transfer hızının daha yüksek olduğu görülmektedir. CFTS karşıt elektrotlu BDGH'sinde ise çift tabaka kapasitans değeri daha azken, filmin direnci daha yüksek (254 ohm.cm^{-2}) olduğu görülmektedir. Bu durum CFTS filminin SEM görüntüsüne göre gözenekli yapıda olmasına rağmen yüzeydeki derin boşluklar sebebiyle elektrolitin FTO ile kaçak akım oluşturması sebebiyle iç kayıpların artması sebebiyle olduğu düşünülmektedir (Sun ve ark., 2017). CZTS karşıt elektrotlu BDGH'sinin EIS analizi incelendiğinde hem yük transfer direncinin hem de çift tabaka kapasitans değerinin arttığı gözlemlenmektedir. Bu durum yüzey Elektroaktif yüzey alanının azalması ve filmin direncinin yüksek olması (547 ohm.cm^{-2}) ile ilişkilidir. CNTS karşıt elektrotlu BDGH'sindeki EIS analizine göre, karşıt elektrot/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen mekanizma incelendiğinde film direncinin (705 ohm.cm^{-2}) yüksek olduğu görülmektedir. CMTS karşıt elektrotlu BDGH'sinde ise diğer BDGH'lerine göre daha yüksek yük transfer direnci (980 ohm.cm^{-2}) gözlemlenmektedir.

Özellikle CMTS karşıt elektrotlu BDGH'sinin EIS analizindeki KE/elektrolit arayüzeyinde gerçekleşen mekanizmaya denk gelen yarıçemberin yarıçapındaki genişlemeye göre kapasitif empedans değerinin arttığını yani arayüzeyde iki katmanlı kapasitif etkiyi göstermektedir. Bu durum yükseltgenmiş durumdaki elektrolitin karşıt elektrot üzerinden elektron almasında gecikme yaşandığı, elektrolitin sızıntı akımı oluşturması veya film yüzeyi üzerinde tuzakların artması yorumu ile açıklanabilir. Çünkü EIS analizine genel olarak, elektron yaşam ömrüne bağlı olarak elektron rekombinasyon süreçleri baskın olarak etki etmektedir (Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., ve ark., 2005). Bu durum J-V ölçümlerinde pasta üzerinden kontak üzerine enjekte edilen elektron sayısına etki ettiği için akım yoğunluğuna önemli ölçüde etki etmektedir. Bu sonuçlara göre, CCTS karşıt elektrotlu BDGH'sinin J-V analizine göre daha fazla akım yoğunluğu olacağı ve CFTS karşıt elektrotlu BDGH'sinin yakın bir akım yoğunluğu değerine sahip olacağı beklenmektedir (Kim ve ark., 2012).



Şekil 4.3.2. CXTS filmlerinin EIS ölçümleri

CCTS, CFTS, CMTS, CNTS ve CZTS karşıt elektrotlarla hazırlanan BDGH'lerin fotovoltaiik performanslarını karakterize etmek için J-V karakteristikleri 300 W/m² güneş ışınım yoğunluğu altında kaydedilmiştir. BGDH'lerin verim hesaplaması J-V grafiği uygun şekilde fit edilip maksimum kısa devre akım yoğunluğu (J_m) ve maksimum açık devre gerilimi (V_m) belirlenerek dönüşüm verimliliği (η) denklem (4.3.1.) yardımı ile hesaplanır. Diğer taraftan, FF ise belirlenen parametrelerle denklem (4.3.2.) kullanılarak hesaplanır.

$$\eta(\%) = \frac{V_m \times J_m}{P_{in}} \times 100 \quad (4.3.1)$$

$$FF(\%) = \frac{V_m \times J_m}{V_{oc} \times J_{sc}} \times 100 \quad (4.3.2)$$

Burada, P_{in} : güneş benzeticisinin gücüdür. Voltajın sıfır olduğu ve y eksenini kesen nokta J_{sc} değerini verirken, J_{sc} 'nin sıfır olduğu ve x eksenini kesen nokta ise V_{oc} değerini verir.

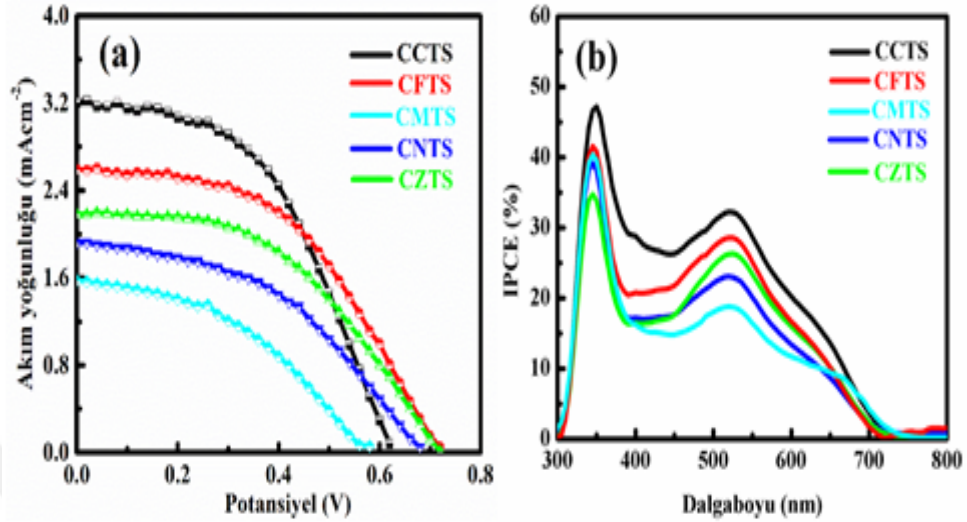
CXTS filmlerin karşıt elektrot olarak kullanıldığı BDGH'lerin kaydedilen J-V analizleri Şekil 4.3.3.a'da ve karşılık gelen fotovoltaiik parametreleri Çizelge 4.3.1.'de verilmiştir. Çizelge 4.3.1. incelendiğinde, karşıt elektrotlarla üretilen tüm BDGH'lerin J_{sc} değerleri CV analizinden elde edilen J_{red} değerleri gibi benzer olarak değiştiği görülmektedir. J_{sc} değerlerinin bu benzer değişimi, karşıt elektrotların değişen elektriksel iletkenliğiyle, farklı genişlikteki yüzey alanlarıyla, elektrokatalitik aktiviteleriyle ve yük transfer dirençleriyle ilişkilendirebilir (Gregg, 2004; Zheng, ve ark., 2015; Chen, ve ark., 2015; Bora, ve ark., 2015; Carbas, ve ark., 2017) V_{oc} değerlerine bakıldığında, CCTS, CFTS, CMTS, CNTS ve CZTS hücreleri için sırasıyla 0,34 V, 0,36 V, 0,47 V, 0,42 V ve 0,40 V olduğu görülmektedir. V_{oc} parametresi esasen TiO_2 'nin Fermi seviyesi ile sıvı elektrolitteki redoks potansiyeli arasındaki potansiyel fark kadar olur. Ancak, V_{oc} değerinin karşıt elektrotun yapıldığı malzemeden de etkilendiği de bilinmektedir (Hsu, ve ark. 2014). Bu yüzden, V_{oc} değerinin değişimi J_{sc} ve FF değerlerindeki değişimden etkilendiği de söylenebilir. Hücrenin J-V eğrisinin şeklini ve maksimum çıkış gücünü belirleyen FF değerleri % 42 ile % 48 arasında değişiklik göstermektedir. Genel olarak tüm hücrelerin FF'leri düşük değerlerde olduğu saptanmıştır. FF değerlerinin düşük olması J-V eğrilerini idealden uzaklaştırmasının yanında hücrelerin maksimum çıkış güçlerini sınırlandırarak η değerlerinin düşük olmasının temel nedeni olmaktadır (Roy-Mayhew, ve ark. 2010). FF değerinin düşük olmasının en büyük sebebi olarak, film dirençlerinin yüksek oluşu dolayısıyla I_3^- / I^- redoks elektrolitin karşıt elektrot yüzeyinde difüzyon empedansının yüksek olduğuna işaret etmektedir (Sun, ve ark. 2011).

FF parametresini etkileyen başlıca etmenler; i) dış devreden gelen yüklerin sıvı elektrolite aktarımını engelleyen yük transfer direnci, ii) dış devreden akan yüklerin kataliz filmine (CXTS) geçişini engelleyen yüksek seri direnç ve iii) elektron

rekombinasyonundan ileri gelen yüksek karanlık akımı olarak sıralanabilir (Zhang, ve ark. 2011). Bu sebeple, CXTS esaslı BDGH'nin FF değerinin en düşük çıkmasında yük transfer direncinin yanısıra seri direncinin de etkili olduğu söylenebilir. Dolayısıyla, yük transfer direnci J_{sc} ile direkt olarak alakalı olduğundan ve en düşük iletkenliğinden dolayı CMTS hücresi en düşük J_{sc} değerini göstermiştir. En yüksek iletkenliğe sahip olan CCTS karşıt elektrotu ile oluşturulan hücrenin FF ve J_{sc} değerleri ise en yüksektir. CCTS ile oluşturulan hücre $J_{sc} = 3.24 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.63 \text{ V}$, $FF = \% 47$ ve $\eta = \% 3.00$ gibi değerleri göstermiştir. CFTS, CNTS ve CZTS karşıt elektrotları ile yapılan hücrelerin η değerleri sırasıyla $\% 2,94$, $\% 2,40$, $\% 1,93$ ve $\% 1,10$ olarak hesaplanmıştır. Üretilen BDGH'leri arasında, CCTS karşıt elektrotunun sahip olduğu en yüksek J_{red} ve en düşük E_{pp} değerinden dolayı CCTS hücresi en yüksek η değerini sergilemiştir. Ayrıca, CFTS karşıt elektrotunun E_{pp} değerinin en düşük olması ile birlikte yüksek bir J_{red} değerinin olması nedeniyle kayda değer bir η değeri göstermesi de dikkat çekmektedir. CV karakteristiklerinden elde edilen verilerle J-V analizi tam bir uyum içerisindedir.

Üretilen BDGH'lerin fotovolttaik performanslarını daha detaylı bir şekilde incelemek amacı ile gelen fotonu akıma dönüştürme verimi (gelen fotondan akım verimliliği, IPCE) ölçümleri alınmıştır. Bu ölçüm, gelen fotonun BDGH'lerde ne kadarı foto-akıma dönüştüğünün yüzdesel olarak verimi hakkında bilgi vermektedir. Elde edilen verim değeri ışık-hasadı verimi, elektron enjeksiyonu verimi ve elektron toplama verimlerinin toplamı olarak değerlendirilir (Zhang, ve ark. 2013). IPCE ölçümleri dalga boyunun uyarım fonksiyonu olarak 300 ile 800 nm arasında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3.3.b'de verilen IPCE spektrumları incelendiğinde maksimum verimlilik piklerinin görünür bölgede $\sim\% 20$ ile $\sim\% 34$ arasında değiştiği gözlenmektedir. Ayrıca IPCE spektrumları dikkatli incelendiğinde, verimlilik pik değerinin düşmesi ile beraber IPCE piklerinin 300-720 nm aralığına kadar daraldığı hücre çarpmaktadır. Bu daralmanın ve pik noktalarının düşme nedeni olarak BDGH'lerde karşıt elektrotlara bağlı elektron rekombinasyonun yüksek olması, karşıt elektrotların iletkenliğinin düşük olması, yüzey alanının düşük olması ve katalitik aktivitesinin düşük olması söylenebilir (Sun, ve ark. 2011). Dolayısıyla, hem elektriksel iletkenliğin hem de elektrokatalitik aktivite sıralamasının CCTS>CFTS>CZTS>CNTS>CMTS şeklinde olmasından dolayı karşıt elektrotlara karşılık gelen BDGH'lerin IPCE pik değerleri sırasıyla $\% 34$, $\% 30$, $\% 28$, $\% 24$ ve $\% 20$ olduğu belirlenmiştir. IPCE değerinin yüksek olması karşıt elektrotun

elektron transfer hızının ve transfer edilen yük miktarının yüksek olduğuna işaret etmektedir. Bundan dolayı, BDGH'lerinin IPCE değerleri ile onlara karşılık gelen J_{sc} değerleri aynı sıralamada değişmektedir.



Şekil 4.3.3. CXTS filmlerinin (a) J-V (b) IPCE ölçümleri

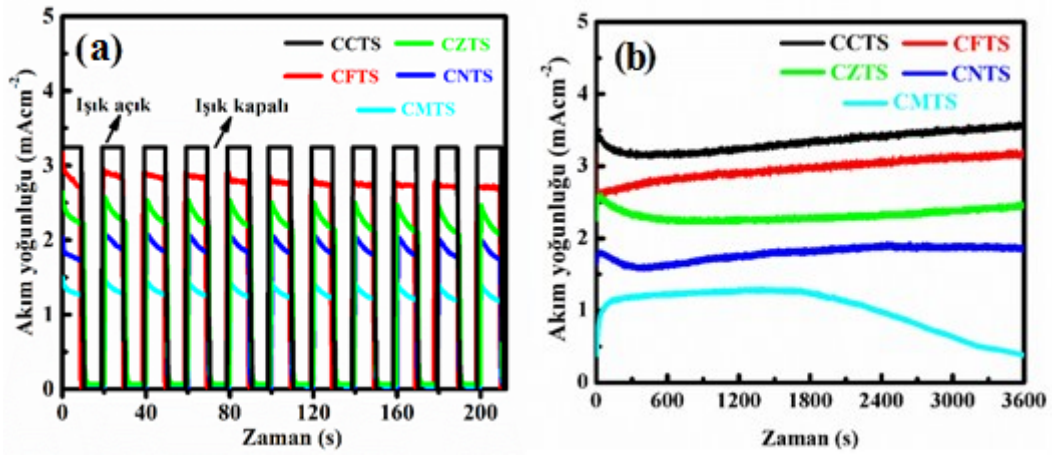
Çizelge 4.3.1. CXTS karşıt elektrotlarının kullanıldığı hücrelerin fotovoltaik parametreleri

Hücre	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (mV)	FF	Verimlilik (%)
CCTS	3,24	627,04	0,47	3,00
CFTS	2,58	725,03	0,48	2,94
CZTS	2,22	716,00	0,47	2,40
CNTS	1,91	689,05	0,45	1,93
CMTS	1,61	577,03	0,42	1,10

Yüksek η değerleri yanında güneş panellerinin çatılarda ya da taşınabilir enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için foto-akım, elektrokimyasal, mekanik kararlılığının yanında hızlı açma/kapama ve çoklu açma/kapama gibi birçok üstünlüklerinin olması gerekmektedir (Yun, ve ark., 2015; Kavan, ve ark., 2010; Wang, ve ark., 2015). Şekil 4.3.4.b' de gösterilen çoklu açma/kapama döngüleri, BDGH'lerin güneş ışınımı altındayken 10 s aralıklarla ışık açılıp kapatılarak potansiyostat/galvanostat sisteminin kronoamperometri modu kullanılarak elde edilmiştir. Görüldüğü üzere, CXTS karşıt elektrotlarla üretilen tüm hücreler “ışık açık” durumunda J_{sc} değeri aniden artmaktadır bu da hücrelerin güneş ışımına hızlı bir şekilde tepki verdiğini göstermektedir. Ancak, CCTS ile oluşturulan BDGH, diğerlerine göre daha yüksek bir J_{sc} değeri sergilemesi ve

hücrenin güneş ışınımına tepki zamanında bir gecikme olmaması elektrokatalitik aktivitesinin diğerlerine nazaran daha yüksek olduğuna işaret etmektedir (Duan, ve ark. 2014). Tam tersi olarak ise CMTS hücresinin J_{sc} değerinin en düşük olmasından dolayı CMTS'nin I_3 'ü indirilmesi bakımından elektrokatalitik aktivitesinin en düşük olduğu söylenebilir. Diğer karşıt elektrotların elektrokatalitik aktivitelerinin sıralamasının ise CFTS>CNTS>CZTS şeklinde olduğu görülebilir. Dahası, CFTS karşıt elektrotlu hücrenin J_{sc} değeri 10 döngüden sonra orijinal değerini korumayarak giderek düşerken, CCTS, CNTS, CMTS ve CZTS'li BDGH'lerin J_{sc} değerleri sabit kalmaktadır. Bu da, CFTS karşıt elektrotunun çoklu açma/kapama kabiliyetlerinin diğer karşıt elektrotlara nazaran daha düşük olduğunu göstermektedir. Dayanıklı fotovoltaik sistemler için çoklu açma/kapama kabiliyetlerinin yüksek olması aranan önemli bir kriterdir. Güneş ışınımına hızlı tepki, J_{sc} değerleri ve çoklu açma kapama kabiliyetleri birlikte ele alındığında, en yüksek performansı CCTS, daha sonra sırasıyla CFTS, CZTS, CNTS ve CMTS filmlerinin gösterdiği açıkça görülmektedir.

Üretilen BDGH'lerin güneş ışınımı altında stabilitelelerini incelemek için BDGH'ler 3600 s boyunca sürekli olarak güneş ışımına maruz bırakılmıştır. BDGH'lerin kaydedilen zamana bağlı J_{sc} değerlerini gösteren profiller Şekil 4.3.4.c' de gösterilmektedir. Zamana bağlı J_{sc} profilleri incelendiğinde, CMTS karşıt elektrotlu BDGH'sinin J_{sc} değerinde önemli bir kayıp gözlemlenmiştir. Bu durum elektrolitin CMTS film yüzeyindeki boşluklar sebebiyle FTO ile etkileşime girerek kısa devre akım oluşturmaya bağlı olarak CMTS CE malzemesinin elektrolit içerisinde bozunmaya uğraması ile ilişkilendirilebilir (Syrrokostas, ve ark. 2012). CNTS karşıt elektrotlu BDGH ise 3600 s zaman dilimi içerisinde J_{sc} değerinde % 6 kayıp yaşanmıştır. CZTS karşıt elektrotlu BDGH'nin J_{sc} değerlerinde ise yaklaşık olarak % 4 azalma olduğu saptanmaktadır. Kararlı hal durumundaki CFTS karşıt elektrotlu BDGH'lerin J_{sc} değerinin zamanla artması, ışınım süresince tanecik sınırları içerisinde tuzaklanmış elektronların termal uyarıma bağlı olarak tanecik sınırları içerisinde potansiyel bariyerin azalması ve bu şekilde iyonizasyon sürecinin hızlanması ile ilişkilendirilebilir (Gordillo, ve ark. 2016). CCTS CE' lu BDGH için de aynı durumun geçerli olduğu söylenebilir. Yüksek bir dönüşüm veriminin yanında yüksek karalılıkta olan BDGH'leri fotovoltaik sistemler için oldukça önem arz etmektedir. Bu yüzden, uzun ömürlü yüksek dönüşüm verimine sahip güneş hücresi üretimi için CCTS yapılı karşıt elektrotların diğer karşıt elektrotlara göre daha uygun olduğu söylenebilir.



Şekil 4.3.4. CXTS karşıt elektrotlu BDGH'lerinin a) Jsc açma-kapama, b) Jsc kararlılık testleri

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada CZTS ince filmine alternatif olarak farklı iyonik çap ve iletkenlik değerine sahip geçiş metalleriyle CXTS (X=Co, Fe, Zn, Mn, Ni) ince filmi tek adımlı elektrobiriktirme yöntemi ile başarıyla büyütülmüştür. Tek adımlı yöntemde elektrobiriktirme işlemi çözelti ortamında yüksek potansiyel değerinden dolayı gözlemlenen hidrojen evrimi sebebiyle kronoamperometri yönteminde uygulanan potansiyel değeri -1,15 V olarak belirlenmiştir. Tavlama sırasında ek bir sülfür kaynağına ihtiyaç duyulmamış, çözelti ortamındaki sülfür konsantrasyonu artırılarak alttaş yüzeyine daha fazla sülfür tutunması amaçlanmıştır. Bu sayede tavlama işlemi sırasında, film yüzeyinde oluşan sülfür miktarındaki azalma kontrol altına alınmıştır.

Tavlama optimizasyon işlemi sonrası gerçekleştirilen yapısal karakterizasyon yöntemleriyle 500°C ve 60 dk bekleme süresinde büyütülen CXTS filmlerinde ikincil fazlar gözlemlenmemiştir. Ayrıca bu filmlerin kristalin özellikleri iyi olup literatür ile uyum içerisindedir. CXTS filmleri içerisinde CCTS ve CFTS filmlerinin yüzey görünümü düzgün olup aglomerasyonlar gözlemlenmemiştir. Bu filmlerin tanecik boyutu 200 nm civarında olup elektrot malzemesi olarak gözenekli bir yapı elde edilmiştir. Tanecik sınırları ise diğer filmlere göre daha azdır. Bu sonuca göre, bu iki filmin BDGH'lerinde karşıt elektrot olarak elektron transferi sırasında oluşacak iç direnç kayıpları daha az olacağı gözlemlenmiştir.

Büyütme işlemi gerçekleştirilen CXTS filmlerinin elektroaktivitesi incelendiğinde, X geçiş metallere göre Epp değerleri değiştiği gözlemlenmiş olup CCTS ve CFTS filmlerinin Epp değeri diğer filmlere göre daha az ve indirgenme pik şiddetleri daha fazladır. CXTS filmleri BDGH'lerinde karşıt elektrot olarak kullanılıp aygıt haline getirildiğinde gerçekleştirilen fotoelektrokimyasal ölçümlere göre, CCTS, CFTS, CZTS, CNTS ve CMTS karşıt elektrotlu BDGH'lerinde fotoelektriksel verimlilik değerleri sırasıyla %3,00, %2,94, %1,93, %1,40 ve %1,10 olarak bulunmuştur. Akım yoğunluğu-gerilim testlerini etkileyen bir diğer parametre olan FF dolum faktörü sırasıyla 0,47 , 0,48 , 0,47 , 0,45 , 0,42 olarak hesaplanmıştır. Dayanıklı fotovoltaj sistemler için çoklu açma/kapama kabiliyetlerinin yüksek olması aranılan önemli bir kriterdir. Güneş ışınımına hızlı tepki, J_{sc} değerleri ve çoklu açma kapama kabiliyetleri birlikte ele alındığında, en yüksek performansı CCTS, daha sonra sırasıyla CFTS, CZTS, CNTS ve CMTS filmlerinin gösterdiği açıkça görülmektedir. 3600s boyunca fotona maruz bırakılmış BDGH'leri incelendiğinde CCTS, CFTS ve CZTS filmleri BDGH'nin J_{sc} değeri kısmen atmış ve CFTS, CZTS ve CMTS karşıt elektrotlu BDGH'lerin J_{sc} değerlerinde yaklaşık olarak %4 ile %10 arasında bir azalma olduğu saptanmaktadır. Sonuç olarak, Sülfürizasyonsuz tek adımlı elektrokimyasal yöntemle, ekonomik bir yöntem ile ve iki adımlı yöntemden farklı olarak H_2S gibi zararlı sülfür kaynakları olmadan CXTS filmleri büyütülmüştür. Bir alternatif olarak BDGH' nin fotovoltaj pazarında yer edinebilmesi açısından bu yöntem yüksek fiyat / performans sağladığı için, doğada bulunabilir ve ucuz olan elementlerle oluşturulan inorganik yarıiletken malzeme ile büyütülen CXTS filmlerinin elektrokimyasal metodun ve tavlama prosesinin geliştirilmesi ile beraber daha performanslı karşıt elektrot özelliklerinin göstereceği söylenebilir.

6. KAYNAKÇA

- Ahmed, S., Reuter, K. B., Gunawan, O., Guo, L., Romankiw, L. T., ve Deligianni, H. 2012. A High Efficiency Electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cell. *Advanced Energy Materials*, 2(2), 253-259.
- Aldabahi, A., Mkawi, E. M., Ibrahim, K., ve Farrukh, M. A. 2016. Effect of Sulfurization Time on The Properties of Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films Grown by Electrochemical Deposition. *Scientific Reports*, 6, 32431.
- Altamura, G., ve Vidal, J. 2016. Impact Of Minor Phases on The Performances of CZTSSe Thin-Film Solar Cells. *Chemistry Of Materials*, 28(11), 3540-3563.
- Ananthoju, B., Sonia, F. J., Kushwaha, A., Bahadur, D., Medhekar, N. V., ve Aslam, M. 2014. Improved Structural and Optical Properties Of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films via Optimized Potential in Single Bath Electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 137, 154-163.
- Aono, M., Yoshitake, K., ve Miyazaki, H. 2013. XPS Depth Profile Study of CZTS Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis. *Physica Status Solidi (C)*, 10(7-8), 1058-1061.
- Babu, G. S. D., Shajan, X. S., Alwin, S., Ramasubbu, V., Balerao, G. M. 2017. Effect of Reaction Period on Stoichiometry, Phase Purity, and Morphology of Hydrothermally Synthesized $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ Nanopowder, *Journal of Electronic Materials*, 1-11.
- Barkhouse, D.A.R., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T.K., Mitzi, D.B. 2011. Device Characteristics of A 10.1% Hydrazine-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ Solar Cell, *Progress In Photovoltaics: Research and Applications*, 20, 6-11.
- Başaran, M. 2011. Termik Santrallerde Verimlilik Çalışmaları Ve Kazanımlar. *Mühendis Ve Makina*, 116-124.
- Berger, L. I. 1996. *Semiconductor materials*. CRC press.
- Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W., Gerson, A. R., Smart, R. S. C. 2011. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Applied Surface Science*, 257(7), 2717-2730

- Bora, C., Sarkar, C., Mohan, K. J., ve Dolui, S. 2015. Polythiophene/Graphene Composite as A Highly Efficient Platinum-Free Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta*, 157, 225-231.
- Brogan, L. J. 2011. Electrochemistry Of Ferrous Sulfate-Sodium Thiosulphate and Copper Sulfate-Sodium Thiosulphate Systems for Template-Assisted Nanowire Synthesis. University Of California: Berkeley.
- Byeon, M., Bae, J. S., Hong, T. E., Jeong, E. D., Kim, S., ve Kim, Y. 2013. Effect Of The Deposition Time into Structural Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition. *Korean Journal Of Materials Research*, 23(1), 7-12.
- Camara, S. M., Wang, L., ve Zhang, X. 2013. Easy Hydrothermal Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) Nanoparticles for Solar Cell Application. *Nanotechnology*, 24(49), 495401.
- Carbas, B. B., Gulen, M., Tolu, M. C., & Sonmezoglu, S. 2017. Hydrogen Sulphate-Based Ionic Liquid-Assisted Electro-polymerization of PEDOT Catalyst Material for High-efficiency Photoelectrochemical Solar Cells. *Scientific Reports*, 7(1), 11672.
- Cebe, M. 2006. *Fizikokimya*. Nobel Yayın.
- Chen, H. J., Fu, S. W., Tsai, T. C., ve Shih, C. F. 2016. Quaternary $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ Thin Films as A Solar Material Prepared Through Electrodeposition. *Materials Letters*, 166, 215-218.
- Chen, L., Deng, H., Tao, J., Cao, H., Sun, L., Yang, P., Chu, J. 2016. Strategic improvement of $\text{Cu}_2\text{MnsnS}_4$ Films By Two Distinct Post-Annealing Processes for Constructing Thin Film Solar Cells, *Acta Materialia*, 109, 1-7.
- Chen, P. Y., Li, C. T., Lee, C. P., Vittal, R., ve Ho, K. C. 2015. PEDOT-Decorated Nitrogen-Doped Graphene as The Transparent Composite Film for The Counter Electrode Of A Dye-Sensitized Solar Cell. *Nano Energy*, 12, 374-385.
- Chen, R., Fan, J., Liu, C., Zhang, X., Shen, Y., ve Mai, Y. 2016. Solution-Processed One-Dimensional Zno@Cds Heterojunction Toward Efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cell with Inverted Structure. *Scientific Reports*, 6, 35300.

- Chen, S. L., Tao, J., Tao, H. J., Shen, Y. Z., Xu, A. C., Cao, F. X., ... ve Pan, L. 2016. Rounded $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanosheet Networks as A Cost-Effective Counter Electrode for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Dalton Transactions*, 45(11), 4513-4517.
- Chen, S., Gong, X. G., Walsh, A., ve Wei, S. H. 2009. Electronic Structure and Stability of Quaternary Chalcogenide Semiconductors Derived From Cation Cross-Substitution of II-VI And I-III-VI 2 Compounds. *Physical Review B*, 79(16), 165211.
- Chuang H., Kuo-Chuan A. Li H., Yeh M., Lee C., Vittal R. 2014. A Coral-Like film Of Ni@NiS With Core-Shell Particles for The Counter Electrode of An Efficient Dye Sensitized Solar Cell, *J. Mater. Chem. A*, 2, 5816.
- Cui, Y., Deng, R., Wang, G., ve Pan, D. 2016. A General Strategy for Synthesis of Quaternary Semiconductor Cu_2MSnS_4 (M= Co $^{2+}$, Fe $^{2+}$, Ni $^{2+}$, Mn $^{2+}$) Nanocrystals. *Journal Of Materials Chemistry*, 22(43), 23136-23140.
- Cuscó R., Alarcón-Lladó E., Ibáñez J., Artús L., Jiménez J., Wang B., ve Callahan M. 2006. Temperature Dependence of Raman Scattering in ZnO, *Phys. Rev. B* 75, 165202.
- Dang, W., Ren, X., Zi, W., Jia, L., ve Liu, S. F. 2015. Composition Controlled Preparation of Cu-Zn-Sn Precursor Films for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cells Using Pulsed Electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 650, 1-7.
- De Oliveira, R. R. L., Albuquerque, D. A. C., Cruz, T. G. S., Yamaji, F. M., ve Leite, F. L. 2012. Measurement of The Nanoscale Roughness By Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications. In *Atomic Force Microscopy-Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces At The Atomic Scale*. Intech.
- Dhakal, T. P., Ramesh, D. N., Tobias, R. R., Peng, C. Y., & Westgate, C. R. (2013, June). Enhancement of Efficiency in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) Solar Cells Grown by Sputtering. In *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2013 IEEE 39th* (pp. 1949-1952). IEEE.
- Du, Y. F., Fan, J. Q., Zhou, W. H., Zhou, Z. J., Jiao, J., Wu, S. X. 2012. One-Step Synthesis of Stoichiometric $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ As Counter Electrode For Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(3), 1796-1802.

- Duan, Y., Tang, Q., He, B., Li, R., ve Yu, L. 2014. Transparent Nickel Selenide Alloy Counter Electrodes for Bifacial Dye-Sensitized Solar Cells Exceeding 10% Efficiency. *Nanoscale*, 6(21), 12601-12608.
- Dumcenco, D., ve Huang, Y. S. 2013. The Vibrational Properties Study of Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Single Crystals by Using Polarization Dependent Raman Spectroscopy. *Optical Materials*, 35(3), 419-425.
- Ellis-Gibblings, L., Johansson, V., Walsh, R. B., Kloo, L., Quinton, J. S., ve Andersson, G. G. 2012. Formation of N719 Dye Multilayers on Dye Sensitized Solar Cell Photoelectrode Surfaces Investigated by Direct Determination of Element Concentration Depth Profiles. *Langmuir*, 28(25), 9431-9439.
- Eslamian, M. 2017. Inorganic and Organic Solution-Processed Thin Film Devices. *Nano-Micro Letters*, 9(1), 3.
- Espindola-Rodriguez, M., Placidi, M., Vigil-Galán, O., Izquierdo-Roca, V., Fontané, X., Fairbrother, A., ve Pérez-Rodríguez, A. 2013. Compositional Optimization of Photovoltaic Grade $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Films Grown by Pneumatic Spray Pyrolysis. *Thin Solid Films*, 535, 67-72.
- Fabregat-Santiago, F., Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Boschloo, G., & Hagfeldt, A. 2005. Influence of Electrolyte in Transport and Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells Studied by Impedance Spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87(1), 117-131.
- Farinella, M., Inguanta, R., Spanò, T., Livreri, P., Piazza, S., ve Sunseri, C. 2014. Electrochemical Deposition of CZTS Thin Films on Flexible Substrate. *Energy Procedia*, 44, 105-110.
- Farinella, M., Livreri, P., Piazza, S., Sunseri, C., ve Inguanta, R. 2015. One-Step Electrodeposition of CZTS for Solar Cell Absorber Layer. In *Electroplating of Nanostructures*. Intech.
- Feng, Y., Lau, T. K., Cheng, G., Yin, L., Li, Z., Luo, H., ... & Xiao, X. (2016). A low-temperature formation path toward highly efficient Se-free $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells fabricated through sputtering and sulfurization. *CrystEngComm*, 18(6), 1070-1077.

- Feng, Y., Lau, T. K., Cheng, G., Yin, L., Li, Z., Luo, H., ve Xiao, X. 2016. A Low-Temperature Formation Path Toward Highly Efficient Se-Free $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Solar Cells Fabricated Through Sputtering and Sulfurization. *Crystengcomm*, 18(6), 1070-1077.
- Fontané, X., Calvo-Barrio, L., Izquierdo-Roca, V., Saucedo, E., Pérez-Rodríguez, A., Morante, J. R., ve Siebentritt, S. 2011. In-Depth Resolved Raman Scattering Analysis for The Identification of Secondary Phases: Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Layers for Solar Cell Applications. *Applied Physics Letters*, 98(18), 181905.
- Fontané, X., Izquierdo-Roca, V., Saucedo, E., Schorr, S., Yukhymchuk, V. O., Valakh, M. Y., ve Morante, J. R. 2012. Vibrational Properties of Stannite and Kesterite Type Compounds: Raman Scattering Analysis of $\text{Cu}_2(\text{Fe,Co})\text{SnS}_4$. *Journal of Alloys and Compounds*, 539, 190-194.
- Fu, W. C., Hsieh, Y. T., Wu, T. Y., ve Sun, I. W. 2016. Electrochemical Preparation of Porous Poly (3, 4-Ethylenedioxythiophene) Electrodes From Room Temperature Ionic Liquids for Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(6), G61-G68
- Galus, Z. 1984. Diffusion Coefficients of Metals in Mercury. *Pure and Applied Chemistry*, 56(5), 635-644.
- Ghorpade, U. V., Suryawanshi, M. P., Shin, S. W., Hong, C. W., Kim, I., Moon, J. H., ve Kolekar, S. S. 2015. Wurtzite CZTS Nanocrystals and Phase Evolution to Kesterite Thin Film for Solar Energy Harvesting. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(30), 19777-19788.
- Ghosh, A., Chaudhary, D. K., Biswas, A., Thangavel, R., ve Udayabhanu, G. 2016. Solution-Processed Cu_2XSnS_4 (X= Fe, Co, Ni) Photo-Electrochemical and Thin Film Solar Cells on Vertically Grown ZnO Nanorod Arrays. *RSC Advances*, 6(116), 115204-115212.
- Glunz, S. W., Preu, R., ve Biro, D. 2012. 16: Crystalline Silicon Solar Cells—State-of-The-Art and Future Developments. *Comprehensive Renewable Energy*, 1, 353-387.
- Gong, F., Wang, H., Xu, X., Zhou, G., ve Wang, Z. S. 2012. In Situ Growth of $\text{Co}_{0.85}\text{Se}$ and $\text{Ni}_{0.85}\text{Se}$ on Conductive Substrates as High-Performance Counter

- Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of The American Chemical Society*, 134(26), 10953-10958.
- Gordillo, G., Otálora, C. A., ve Ramirez, A. A. 2016. A Study of Trap and Recombination Centers in MaPbI_3 Perovskites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(48), 32862-32867.
- Gregg, B. A. 2004. Interfacial Processes in The Dye-Sensitized Solar Cell. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(13), 1215-1224.
- Hatay, İ. 2010. *Sıvı/sıvı Arayüzeylerde Protonla Birleştirilen Elektron Transfer Reaksiyonları* (Doctoral dissertation, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Hsu, S. H., Li, C. T., Chien, H. T., Salunkhe, R. R., Suzuki, N., Yamauchi, Y., ve Wu, K. C. W. 2014. Platinum-Free Counter Electrode Comprised of Metal-Organic-Framework (MOF)-Derived Cobalt Sulfide Nanoparticles for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells (DSCCs). *Scientific Reports*, 4, 6983.
- Huang, S., Luo, W., ve Zou, Z. 2013. Band Positions and Photoelectrochemical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films by The Ultrasonic Spray Pyrolysis Metod. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(23), 235108.
- Hurtado, M., Cruz, S. D., Becerra, R. A., Calderón, C., Bartolo-Pérez, P., ve Gordillo, G. 2014. XPS Analysis and Structural Characterization of CZTS Thin Films Prepared Using Solution and Vacuum Based Deposition Techniques. In *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), 2014 IEEE 40th* (Pp. 0368-0372). IEEE.
- Islamgaliev, R. K., Murtazin, R. Y., Syutina, L. A., ve Valiev, R. Z. 1992. The Role Of Grain Boundaries in The Electrical Resistance of Submicron Grained Nickel. *Physica Status Solidi (A)*, 129(1), 231-236.
- Jasim, K. E. 2011. Dye Sensitized Solar Cells-Working Principles, Challenges and Opportunities. In *Solar Cells-Dye-Sensitized Devices*. Intech.
- Jeon, M., Shimizu, T., ve Shingubara, S. 2011. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films and Nanowires Prepared by Different Single-Step Electrodeposition Metod in Quaternary Electrolyte. *Materials Letters*, 65(15), 2364-2367.
- Jia, Y. Q. 1991. Crystal Radii and Effective Ionic Radii of The Rare Earth Ions. *Journal Of Solid State Chemistry*, 95(1), 184-187.

- Jiang, H., Dai, P., Feng, Z., Fan, W., ve Zhan, J. 2012. Phase Selective Synthesis of Metastable Orthorhombic $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Journal Of Materials Chemistry*, 22(15), 7502-7506.
- Jiang, M., ve Yan, X. 2013. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Solar Cells: Present Status and Future Prospects. In *Solar Cells-Research and Application Perspectives*. Intech.
- Joshi, P., Yu, X., Mwaura, J., Ropp, M., Galipeau, D., ve Qiao, Q. 2008. Dye-Sensitized Solar Cells Based on Carbon Counter Electrode. In *Photovoltaic Specialists Conference, 2008. PVSC'08. 33rd IEEE* (Pp. 1-4). IEEE.
- Kaan, H. F., ve Reijenga, T. H. 2002. Retrofit and Architectural Integration of PV Modules in Façade and roof of an Office & Laboratory Building, Petten. *ECN, April*.
- Kakani, S. L. 2006. *Material science*. New Age International.
- Kamaja, C. K., Devarapalli, R. R., Dave, Y., Debgupta, J., ve Shelke, M. V. 2016. Synthesis of Novel Cu_2S Nanohusks As High Performance Counter Electrode for CdS/CdSe Sensitized Solar Cell. *Journal of Power Sources*, 315, 277-283.
- Kapustinskii, A. F. 1956. Lattice Energy of Ionic Crystals. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 10(3), 283-294.
- Katagiri, H., Jimbo, K., ve Washio, T. 2014. Development of Earth-Abundant CZTS Thin Film Solar Cells with Sulfurization Technique. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1670.
- Kattan, N., Hou, B., Fermín, D. J., ve Cherns, D. 2015. Crystal Structure and Defects Visualization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanoparticles Employing Transmission Elektron Microscopy and Elektron Diffraction. *Applied Materials Today*, 1(1), 52-59.
- Kavan, L., Yum, J. H., ve Grätzel, M. 2010. Optically Transparent Cathode for Dye-Sensitized Solar Cells Based on Graphene Nanoplatelets. *Acs Nano*, 5(1), 165-172.
- Kim, G. O., ve Ryu, K. S. 2012. Dynamic Response of Charge Transfer and Recombination at Various Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells Investigated Using Intensity Modulated Photocurrent and Photovoltage Spectroscopy. *Bulletin of The Korean Chemical Society*, 33(2), 469-472.

- Kong, J., Zhou, Z.J., Li, M., Zhou, W.H., Yuan, S.J., Yao, R.Y., Zhao, Y., Wu, S.X. 2013. Wurtzite Copper-Zinc-Tin Sulfide as A Superior Counter Electrode Material for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nanoscale Research Letters*, 8, 464.
- Kowalczewski, P., ve Andreani, L. C. 2015. Towards The Efficiency Limits of Silicon Solar Cells: How Thin Is Too Thin?. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 143, 260-268.
- Kudo, K., Iba, K., Takasuga, M., Kitahama, Y., Matsumura, J. I., Danura, M., ve Nohara, M. 2013. Emergence of Superconductivity At 45 K By Lanthanum and Phosphorus Co-Doping of CaFe_2As_2 . *Scientific Reports*, 3.
- Lee, S. K., Im, J. S., Kang, S. C., Lee, S., ve Lee, Y. S. 2012. Effects of Improved Porosity and Electrical Conductivity on Pitch-Based Carbon Nanofibers for High-Performance Gas Sensors. *Journal of Porous Materials*, 19(6), 989-994.
- Li, B., Huang, L., Zhong, M., Wei, Z., ve Li, J. 2015. Electrical and Magnetic Properties of FeS_2 and CuFeS_2 Nanoplates. *RSC Advances*, 5(111), 91103-91107.
- Li, G. R., Wang, F., Jiang, Q. W., Gao, X. P., ve Shen, P. W. 2010. Carbon Nanotubes with Titanium Nitride as A Low-Cost Counter-Electrode Material for Dye-Sensitized Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(21), 3653-3656.
- Li, K., Shuca, G., Guangyan, H., ve Jilin, Z. 2007. Relationship Between Crystal Structure and Luminescence Properties of $(\text{Y}_{0.96}\text{X}_{0.04})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Gd, La, Lu}$) Phosphors. *Journal of Rare Earths*, 25(6), 692-696.
- Li, M., Zhou, W. H., Guo, J., Zhou, Y. L., Hou, Z. L., Jiao, J., ... ve Wu, S. X. 2012. Synthesis of Pure Metastable Wurtzite CZTS Nanocrystals by Facile One-Pot Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(50), 26507-26516.
- Li, W., Chen, J., Yan, C., ve Hao, X. 2015. The Effect of ZnS Segregation on Zn-Rich CZTS Thin Film Solar Cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 632, 178-184.
- Li, Y., Han, Q., Kim, T. W., ve Shi, W. 2014. Synthesis of Wurtzite-Zincblende $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Nanocrystals: Insight into The Structural Selection of Quaternary and Ternary Compounds Influenced by Binary Nuclei. *Nanoscale*, 6(7), 3777-3785.

- Łukasiak, L., ve Jakubowski, A. 2010. History of Semiconductors. *Journal of Telecommunications and Information Technology*, 3-9.
- Lund, E. A., Du, H., Hlaing Oo, W. M., Teeter, G., ve Scarpulla, M. A. 2014. Investigation of Combinatorial Coevaporated Thin Film $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (II): Beneficial Cation Arrangement in Cu-Rich Growth. *Journal of Applied Physics*, 115(17), 173503.
- Malerba, C. 2014. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Solar Cells: Material and Device Characterization Doctoral Dissertation: University of Trento.
- Mali, S. S., Patil, P. S., Hong, C. K. 2014. Low-Cost Electrospun Highly Crystalline Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanofiber Counter Electrodes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(3), 1688-1696.
- Maslen, V. W. 1967. Crystal Ionic Radii. *Proceedings of The Physical Society*, 91(1), 259.
- Mazza T., Barborini E., Piseri P, ve Milani P. 2007. Raman Spectroscopy Characterization of TiO_2 Rutile Nanocrystal, *PHYSICAL REVIEW B* 75, 045416.
- Mellikov, E., Altosaar, M., Kauk-Kuusik, M., Timmo, K., Meissner, D., Grossberg, M., ve Volobujeva, O. 2015. Growth of CZTS-Based Monograins and Their Application to Membrane Solar Cells. In *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin Film Solar Cells* (Vol. 2015, Pp. 289-309). Wiley-VCH.
- Merki, D., Vrubel, H., Rovelli, L., Fierro, S., ve Hu, X. 2012. Fe, Co, and Ni Ions Promote The Catalytic Activity of Amorphous Molybdenum Sulfide Films for Hydrogen Evolution. *Chemical Science*, 3(8), 2515-2525.
- Mokurala, K., Mallick, S. 2017. Effect of Annealing Atmosphere on Quaternary Chalcogenide-Based Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cell Performance: Synthesis of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$ Nanoparticles by Thermal Decomposition Process. *RSC Advances*, 7(25), 15139-15148.
- Mokurala, K., Mallick, S., ve Bhargava, P. 2016. Alternative Quaternary Chalcopyrite Sulfides ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$) as Electrocatalyst Materials for Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Power Sources*, 305, 134-143.

- Muhunthan, N., Singh, O. P., Singh, S., ve Singh, V. N. 2013. Growth of CZTS Thin Films by Cosputtering of Metal Targets and Sulfurization in H₂S. *International Journal of Photoenergy*, 2013.
- Murakami, T. N., ve Grätzel, M. 2008. Counter Electrodes for DSC: Application of Functional Materials as Catalysts. *Inorganica Chimica Acta*, 361(3), 572-580.
- Nwosu, C. 2012. An Electronegativity Approach to Catalytic Performance. *Journal of Technical Science and Technologies*, 1(2), 25-28.
- O'regan, B., ve Grfitzeli, M. 1991. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized. *Nature*, 353(6346), 737-740.
- Ozel, F., Sarilmaz, A., İstanbullu, B., Aljabour, A., Kuş, M., Sönmezoğlu, S. 2016. Penternary Chalcogenides Nanocrystals as Catalytic Materials for Efficient Counter Electrodes in Dye-Synthesized Solar Cells. *Scientific Reports*, 6, 29207.
- Patel, M.,ve Ray, A. 2014. Magnetron Sputtered Cu Doped SnS Thin Films for Improved Photoelectrochemical and Heterojunction Solar Cells. *RSC Advances*, 4(74), 39343-39350.
- Patil, S. J., Bulakhe, R. N., ve Lokhande, C. D. 2016. Liquefied Petroleum Gas (LPG) Sensing Using Spray Deposited Cu₂ZnSnS₄ Thin Film. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117, 310-316.
- Paulus, U. A., Wokaun, A., Scherer, G. G., Schmidt, T. J., Stamenkovic, V., Radmilovic, V., ve Ross, P. N. 2002. Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt–Ni And Pt–Co Alloy Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(16), 4181-4191.
- Paunovic, M., ve Schlesinger, M. 2006. *Fundamentals of Electrochemical Deposition* (Vol. 45). John Wiley & Sons.
- Pawar, B. S., Pawar, S. M., Gurav, K. V., Shin, S. W., Lee, J. Y., Kolekar, S. S., ve Kim, J. H. 2011. Effect Of Annealing Atmosphere on The Properties of Electrochemically Deposited Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) Thin Films. *ISRN Renewable Energy*, 2011.
- Pendás, A. M., Costales, A., ve Luaña, V. 1998. Ions in Crystals: The Topology of The Electron Density in Ionic Materials. III. Geometry and Ionic Radii. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(36), 6937-6948.

- Petti, C., Newman, B., Brainard, R., ve Li, J. 2011. Optimal Thickness for Crystalline Silicon Solar Cells. *Twin Creek Technologies*, 2, 1-15.
- Pham, M. H., Dinh, C. T., Vuong, G. T., Ta, N. D., Do, T. O. 2014. Visible Light Induced Hydrogen Generation Using A Hollow Photocatalyst with Two Cocatalysts Separated on Two Surface Sides. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(13), 5937-5941.
- Prabhakar, R.R., Loc, N.H., Kumar, M.H., Boix, P.P., Juan, S., John, R.A., Batabyal, S.K., Wong, L.H. 2014. Facile Water-Based Spray Pyrolysis of Earth-Abundant $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ Thin Films as An Efficient Counter Electrode In Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 17661–17667.
- Raiguru, J., Subramanyam, B. V. R. S., Sa, K., Alam, I., Das, S., Mukherjee, J., ve Mahanandia, P. 2017. Impact of Annealing Temperature on the Phase of CZTS With The Variation in Surface Morphological Changes and Extraction of Optical Bandgap. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 178, No. 1, P. 012017). IOP Publishing.
- Rao, S. S., Durga, I. K., Tulasi-Varma, C. V., Punnoose, D., Cheol, L. J., ve Kim, H. J. 2015. The Synthesis and Characterization of Lead Sulfide with Cube-Like Structure as A Counter Electrode in The Presence of Urea Using A Hydrothermal Metod. *New Journal Of Chemistry*, 39(9), 7379-7388.
- Regulacio, M. D., ve Han, M. Y. 2016. Multinary I-III-VI₂ and I₂-II-IV-VI₄ Semiconductor Nanostructures for Photocatalytic Applications. *Accounts of Chemical Research*, 49(3), 511-519.)
- Reith, P., ve Hopman, G. 2012. *Investigating Electrodeposition to Grow CZTS Thin Films For Solar Cell Applications* (Bachelor's thesis, University of Twente).
- Rejaiba, O., Braña, A. F., ve Matoussi, A. 2016. Study of Various Technological Parameters on The C-Vg And The G-Vg Characteristics of MOS Structures. *The European Physical Journal Plus*, 131(8), 281.
- Ren, Y., Richter, M., Keller, J., Redinger, A., Unold, T., Donzel-Gargand, O., ... ve Platzer Björkman, C. 2017. Investigation of The $\text{SnS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Interfaces in Kesterite Thin-Film Solar Cells. *ACS Energy Letters*, 2(5), 976-981.

- Retnasamy, V., Sauli, Z., Taniselass, S., Ahmad, N., Keng, C. J., ve Kamarudin, H. 2014. Surface Roughness and Grain Size Analysis of Treated Indium Tin Oxide (ITO) Film. In *Applied Mechanics and Materials* (Vol. 680, Pp. 131-134. Trans Tech Publications.
- Roncali, J. 1992. Conjugated Poly (Thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications. *Chemical Reviews*, 92(4), 711-738.
- Roy-Mayhew, J. D., Bozym, D. J., Punckt, C., ve Aksay, I. A. 2010. Functionalized Graphene as A Catalytic Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells. *Acs Nano*, 4(10), 6203-6211
- Sarıkaya, Y. 2004. *Fizikokimya*. Gazi Kitabevi.
- Schorr, S., ve Gonzalez-Aviles, G. 2009. In-Situ Investigation of the Structural Phase Transition in Kesterite. *Physica Status Solidi (a)*, 206(5), 1054-1058.
- Seo, D. K., ve Hoffmann, R. 1999. Direct and Indirect Band Gap Types in One-Dimensional Conjugated or Stacked Organic Materials. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, 102(1), 23-32.
- Shaheen, A., Zia, W., ve Anwar, M. S. 2011. Band Structure and Electrical Conductivity in Semiconductors. *LUMS School of Science and Engineering, Lahore, Pakistan*.
- Shen, J., Zhang, D., Li, J., Li, X., Sun, Z., ve Huang, S. 2013. Fabrication and Evaluation Of Low-Cost $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano-Micro Letters*, 5(4), 281-288.
- Shin, B., Gunawan, O., Zhu, Y., Bojarczuk, N. A., Chey, S. J., & Guha, S. 2013. Thin Film Solar Cell with 8.4% Power Conversion Efficiency Using an Earth-Abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Absorber. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21(1), 72-76.
- Shin, B., Gunawan, O., Zhu, Y., Bojarczuk, N. A., Chey, S. J., ve Guha, S. 2013. Thin Film Solar Cell with 8.4% Power Conversion Efficiency Using An Earth-Abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Absorber. *Progress In Photovoltaics: Research And Applications*, 21(1), 72-76.

- Singh, E., Kim, K. S., Yeom, G. Y., ve Nalwa, H. S. 2017. Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenide-Based Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *RSC Advances*, 7(45), 28234-28290.
- Song, X., Ji, X., Li, M., Lin, W., Luo, X., ve Zhang, H. 2014. A Review on Development Prospect of CZTS Based Thin Film Solar Cells. *International Journal of Photoenergy*, 2014.
- Sridhar, N., ve Freeman, D. 2011. A Study of Dye Sensitized Solar Cells Under indoor and Low Level Outdoor Lighting: Comparison to Organic and Inorganic Thin Film Solar Cells and Methods to Address Maximum Power Point Tracking. In *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* 232-6.
- Sun, H., Qin, D., Huang, S., Guo, X., Li, D., Luo, Y., ve Meng, Q. 2011. Dye-Sensitized Solar Cells with NiS Counter Electrodes Electrodeposited by A Potential Reversal Technique. *Energy ve Environmental Science*, 4(8), 2630-2637.
- Syrokostas, G., Siokou, A., Leftheriotis, G., ve Yianoulis, P. 2012. Degradation Mechanisms of Pt Counter Electrodes for Dye Sensitized Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 103, 119-127.
- Sze, S. M., ve Ng, K. K. 2006. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons.
- Tan, J. M. R., Lee, Y. H., Pedireddy, S., Baikie, T., Ling, X. Y., ve Wong, L. H. 2014. Understanding The Synthetic Pathway of A Single-Phase Quarternary Semiconductor Using Surface-Enhanced Raman Scattering: A Case of Wurtzite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanoparticles. *Journal of The American Chemical Society*, 136(18), 6684-6692.
- Tang, A., Wang, F., ve Li, Z. 2016. Composition Control of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films In Electrodeposition. In *Meeting Abstracts* (No. 20, Pp. 1108-1108). The Electrochemical Society.
- Tao, J., Liu, J., Chen, L., Cao, H., Meng, X., Zhang, Y., ... ve Chu, J. 2016. 7.1% Efficient Co-Electroplated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Solar Cells With Sputtered CdS Buffer Layers. *Green Chemistry*, 18(2), 550-557.
- Tas, R., Can, M., ve Sonmezoglu, S. 2017. Exploring On Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells Using Polyaniline as A Counter Electrode: Role of Aluminum-Solvent Interactions. *IEEE Journal Of Photovoltaics*, 7(3), 792-801.

- Tas, R., Gülen, M., Can, M., ve Sönmezoğlu, S. 2016. Effects of Solvent and Copper-doping on Polyaniline Conducting Polymer and its Application as a Counter Electrode For Efficient and Cost-Effective Dye-Sensitized Solar Cells. *Synthetic Metals*, 212, 75-83.
- Thomas, S., Deepak, T. G., Anjusree, G. S., Arun, T. A., Nair, S. V., ve Nair, A. S. 2014. A Review on Counter Electrode Materials in Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(13), 4474-4490.
- Thompson, M. J., Blakeney, K. J., Cady, S. D., Reichert, M. D., Pilar-Albaladejo, J. D., White, S. T., ve Vela, J. 2016. Cu₂ZnSnS₄ Nanorods Doped with Tetrahedral, High Spin Transition Metal Ions: Mn²⁺, Co²⁺, and Ni²⁺. *Chemistry of Materials*, 28(6), 1668-1677.
- Tjong, S. C. 2013. *Nanocrystalline Materials: Their Synthesis-Structure-Property Relationships and Applications*. Newnes.
- Tlemcani, T. S., El Moursli, F. C., Taibi, M., Hajji, F., Benamar, E. B., Colis, S., ve Abd-Lefdil, M. 2014. One Step Electrodeposited CZTS Thin Films: Preparation and Characterization. In *Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC), 2014 International* Pp. 89-93. IEEE.
- Tributsch, H. 2004. Dye Sensitization Solar Cells: A Critical Assessment of The Learning Curve. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(13), 1511-1530.
- Tunuguntla, V., Chen, W. C., Shih, P. H., Shown, I., Lin, Y. R., Hwang, J. S., ve Chen, K. H. 2015. A Nontoxic Solvent Based Sol-Gel Cu₂ZnSnS₄ Thin Film for High Efficiency and Scalable Low-Cost Photovoltaic Cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(29), 15324-15330.
- U, Q., Wang, Y., Yi, Z., Zu, N., Zhang, J., Zhang, M., ve Wang, P. 2010. High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells: The Influence of Lithium Ions on Exciton Dissociation, Charge Recombination, and Surface States. *ACS Nano*, 4(10), 6032-6038.
- Van Zeghbroeck, B. 2004. Principles of Semiconductor Devices. *Colorado University*.
- Vasekar, P. S., Dhakal T.P., 2013. Thin Film Solar Cells Using Earth-Abundant Materials, Binghamton University: USA.

- Venezia, A. M. 2003. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) for Catalysts Characterization. *Catalysis Today*, 77(4), 359-370.
- Venkata-Haritha, M., Gopi, C. V., Young-Seok, L., ve Kim, H. J. 2016. Controlled Growth of A Nanoplatelet-Structured Copper Sulfide Thin Film as A Highly Efficient Counter Electrode for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells. *RSC Advances*, 6(51), 45809-45818.
- Verma, S. K., Verma, R., Xie, Y., Xiong, D., Chen, W., Hu, C., ve Zhao, X. 2017. Heat-Up and Gram-Scale Synthesis of Cu-Poor CZTS Nanocrystals With Controllable Compositions and Shapes. *Crystengcomm*, 19(15), 2013-2020.
- Vetter, K. J. 2013. *Electrochemical Kinetics: Theoretical Aspects*. Elsevier. Pp 255.
- Wan, Z., Jia, C., ve Wang, Y. 2015. In Situ Growth Of Hierarchical NiS₂ Hollow Microspheres As Efficient Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cell. *Nanoscale*, 7(29), 12737-12742
- Wang, G., Zhang, J., Kuang, S., ve Zhang, W. 2016. Enhanced Electrocatalytic Performance of A Porous G-C₃N₄/Graphene Composite as A Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry-A European Journal*, 22(33), 11763-11769.
- Wang, H. 2011. Progress In Thin Film Solar Cells Based On. *International Journal of Photoenergy*, 801292, 1-10.
- Wang, L., Al-Mamun, M., Liu, P., Wang, Y., Yang, H. G., Wang, H. F., ve Zhao, H. 2015. The Search for Efficient Electrocatalysts As Counter Electrode Materials for Dye-Sensitized Solar Cells: Mechanistic Study, Material Screening and Experimental Validation. *NPG Asia Materials*, 7(11), E226.
- Wang, T. X., Li, Y.G., Liu, H.R., Li, H., Chen, S.X. 2014. Flower-Like Cu₂NiSnS₄ Nanoparticles Synthesized by A Facile Solvothermal Method. *Materials Letters*, 124, 148-150.
- Wang, X., Tang, Q., He, B., Li, R., Yu, L. 2015. 7.35% Efficiency Rear-Irradiated Flexible Dye-Sensitized Solar Cells By Sealing Liquid Electrolyte in A Groove. *Chemical Communications*, 51(3), 491-494.

- Wang, X., Zhou, W.H., Zhou, Z.J., Hou, Z.L., Guo, J., Wu, S.X. 2013. High-Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with All-Inorganic $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Counter-Electrode by Ligand Exchange. *Electrochimica Acta*, 104, 26–32.
- Wasa, K., Kitabatake, M., ve Adachi, H. 2004. *Thin Film Materials Technology: Sputtering Of Control Compound Materials*. Springer Science & Business Media.
- Wei Cheng Fu, Yi-Ting Hsieh, Tzi-Yi Wu, And I-Wen Sun, 2016. Electrochemical Preparation Of Porous Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Electrodes From Room Temperature Ionic Liquids for Supercapacitors, *Journal Of The Electrochemical Society*, 163 (6) G61-G68.
- Wenham, S. R. (Ed.). 2012. *Applied photovoltaics*. Routledge.
- Wenham, S. R., & Green, M. A. 1996. Silicon Solar Cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 4(1), 3-33.
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., ve Luo, G. 2015. Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews*, 115(5), 2136-2173
- Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., ve Wei, Y. 2017. Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Society Reviews*
- Xia, D., Zheng, Y., Lei, P., ve Zhao, X. 2013. Characterization Of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Prepared by Solution-Based Deposition Techniques. *Physics Procedia*, 48, 228-234.
- Xie, Y., Zhang, C., Yue, F., Zhang, Y., Shi, Y., Ma, T. 2013. Morphology Dependence Of Performance Of Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells Of Hydrothermally Prepared Hierarchical $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanostructures. *RSC Adv.*, 3, 23264.
- Xin, X.K., He, M., Han, W., Jung, J., Lin, Z.Q. 2011. Low-Cost Copper Zinc Tin Sulfide Counter Electrodes for High- Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew Chem Int Edit.* 50, 11739.
- Xu, C. Y. Zhang P. X., Yan, L. 2001. Blue Shift of Raman Peak From Coated TiO_2 Nanoparticles. *J. Raman Spectrosc.* 32: 862–865,
- Y. Xie, C. Zhang, G. Yang, J. Yang, X. Zhou, J. Ma, 2017. Highly Crystalline Stannite-Phase Cu_2XSnS_4 (X = Mn, Fe, Co, Ni, Zn and Cd) Nanoflower Counter

- Electrodes for ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Alloys and Compounds* 50 228-324.
- Yang, C. L., Chen, Y. H., Lin, M., Wu, S. L., Li, L., Liu, W. C., ve Zhang, F. M. 2016. Structural, Optical and Magnetic Properties of $\text{Cu}_2\text{NiSnS}_4$ Thin Films Deposited by Facile One-Step Electrodeposition. *Materials Letters*, 166, 101-104.
- Yu, J., Deng, H., Tao, J., Chen, L., Cao, H., Sun, L., ve Chu, J. 2017. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ Thin Film Deposited on Seeded Fluorine Doped Tin Oxide Substrate via A Green and Low-Cost Electrodeposition Method. *Materials Letters*, 191, 186-188.
- Yu, K., Carter, E. A. 2015. A Strategy to Stabilize Kesterite CZTS for High-Performance Solar Cells. *Chemistry Of Materials*, 27(8), 2920-2927.
- Yu, Z. 2012. Liquid Redox Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells (Doctoral Dissertation: KTH Royal Institute Of Technology).
- Yun, S., Lund, P. D., ve Hirsch, A. 2015. Stability Assessment of Alternative Platinum Free Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Energy & Environmental Science*, 8(12), 3495-3514.
- Zeng, X., Zhang, W., Xie, Y., Xiong, D., Chen, W., Xu, X., Wang, M., Cheng, Y.B. 2013. Low-Cost Porous $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Film Remarkably Superior to Noble Pt As Counter Electrode in Quantum Dot-Sensitized Solar Cell System. *Journal Of Power Sources*, 226, 359-362.
- Zhang, D. W., Li, X. D., Li, H. B., Chen, S., Sun, Z., Yin, X. J., ve Huang, S. M. 2011. Graphene-Based Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *Carbon*, 49(15), 5382-5388.
- Zhang, H., Cheng, S., Yu, J., Lai, Y., Zhou, H., ve Jia, H. 2016. Effects of pH Value in The Electrolyte on The Properties Of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Fabricated By Single Step Co-Electrodeposition. *ECS Journal Of Solid State Science and Technology*, 5(9), P521-P525.
- Zhao, S., Wang, Y., Zhang, Q., Li, Y., Gu, L., Dai, Z., ve Bao, J. 2016. Two-Dimensional Nanostructures Of Non-Layered Ternary Thiospinels and Their Bifunctional Electrocatalytic Properties for Oxygen Reduction and Evolution: The Case Of CuCo_2S_4 Nanosheets. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 3(12), 1501-1509.

- Zhao, Z., Ma, C., Cao, Y., Yi, J., He, X., ve Qiu, J. 2013. Electronic Structure and Optical Properties of Wurtzite-Kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Physics Letters A*, 377(5), 417-422.
- Zheng, M., Huo, J., Tu, Y., Wu, J., Hu, L., ve Dai, S. 2015. Flowerlike Molybdenum Sulfide/Multi-Walled Carbon Nanotube Hybrid As Pt-Free Counter Electrode Used in Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta*, 173, 252-259.
- Zheng, X., Deng, J., Wang, N., Deng, D., Zhang, W. H., Bao, X., ve Li, C. 2014. Podlike N-Doped Carbon Nanotubes Encapsulating FeNi Alloy Nanoparticles: High-Performance Counter Electrode Materials for Dye-Sensitized Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(27), 7023-7027.
- Zhou, B., Xia, D., Wang, Y. 2015. Phase-Selective Synthesis and Formation Mechanism of CZTS Nanocrystals. *RSC Advances*, 5, 70117-70126
- Zhou, S., Jiang, Q., Yang, J., Chu, W., Li, W., Li, X., ve Hou, J. 2016. Regulation of Microstructure and Composition of Cobalt Selenide Counter Electrode by Electrochemical Atomic Layer Deposition for High Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta*, 220, 169-175.

7. ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı ve Soyadı: Burak TEKİN

Doğum Tarihi ve Yeri: 16.04.1991 / KARAMAN

Medeni Hali: Bekar

E-mail: buraktekin0@gmail.com

İletişim: 0537 865 82 11

Öğrenim Durumu

Derece	Alan	Üniversite	Yıl
Lisans	Enerji Sistemleri Mühendisliği	Yalova Üniversitesi	2015
Yüksek Lisans	Enerji Sistemleri Mühendisliği	Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi	

Projeler:

115M762 TÜBİTAK COST	Bursiyer	Elektrokimyasal Kaplama Yöntemiyle Yeni Nesil Cu ₂ MSnS ₄ (M=Zn ⁺² ,Mn ⁺² ,Co ⁺² ,Fe ⁺² ,Ni ⁺²) İnce Filmlerin Sentezi ve Karşıt Elektrot Olarak Boya Duyarlı Güneş Hücreleri Uygulamaları	2017
KMU/BAP 38-M-16	Araştırmacı	Elektrokimyasal Kaplama Yöntemi ile Sentezlenen Polimerik Malzemenin Boya Duyarlı Güneş Hücrelerinde Karşıt Elektrot Olarak Kullanılması ve Kapasitör Uygulaması	-

Yayınlar:

1. Carbas, B.B., & Tekin, B. 2017, "Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) electrode grown in the presence of ionic liquid and its symmetrical electrochemical supercapacitor application". *Polymer Bulletin*, 1-16.
2. Bingol B.E., Tekin B., Carbas B.B., 2017, "An Investigation on Electrochromic Properties of New Copolymers Based on Dithienylpyrrole and Propylenedioxythiophene". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (in press).

Sunumlar:

1. Burak Tekin, Buket Bezzin Çarbaş, International Conference on Advanced Technology and Sciences, Konya, Türkiye, 2016. "Electrochemical Studies on Poly 3, 4 ethylenedioxythiophene Polymer and its Potential Application in Electrochemical Capacitor", Sözlü Sunum-Tam Metin Bildiri.
2. Barış Emre Bingöl, Burak Tekin, Buket Bezzin Çarbaş, International Congress of the New Approaches and Technologies for Sustainable Development September 21-24, 2017 Isparta / TURKEY, "Yeni Ditiyenilpirol ve ProDOT Bazlı Kopolimerlerin Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi". 132, Sözlü Sunumu-Özet Metin.
3. Burak Tekin, Mahir Gulen, Seckin Akin, Erdi Akman, Buket Bezzin Carbas, Faruk Ozel, Savas Sonmezoglu "Solution Processed Cu₂XSnS₄ (X= Zn, Mn, Ni, Fe, Co) Photoelectrochemical Solar Cells Via Electrochemical Process Free-Sulphurization" *European Materials Research Society Conference, E-MRS*, 18-21 September 2017, Warsaw- Poland. Sözlü Sunumu- Özet Metin

EK 1. (a) 2:1:1:4, (b) 2:1:1:8, (c) 2:1:1:12 ve (d) 2:1:1:16 molar kompozisyonuna sahip çözelti ortamında elektrokimyasal biriktirme gerçekleştirildikten sonra 500 °C ve 60 dk süre boyunca tavlanan CZTS filmlerinin EDS analizi

