

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**NANOKOMPOZİT GÜNEŞ HÜCRESİ TASARIMI,
YAPIMI VE KARAKTERİZASYONU**

Haydar AKDAĞ

Danışman: Prof. Dr. Ceylan ZAFER

Güneş Enerjisi Anabilim Dalı
Enerji Doktora Programı

İzmir
2019

Haydar AKDAĞ tarafından doktora tezi olarak sunulan “NANOKOMPOZİT GÜNEŞ HÜCRESİ TASARIMI, YAPIMI VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu çalışma EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile EÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 22/07/19 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

Jüri Başkanı : Prof. Dr. Ceylan ZAFER

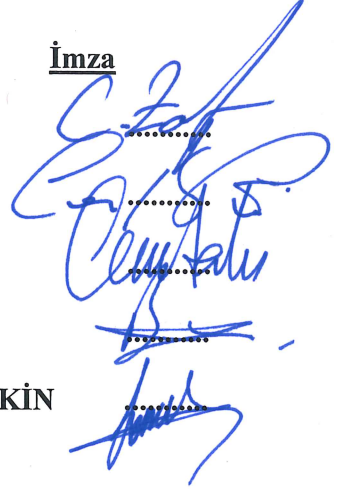
Raportör Üye : Prof. Dr. Canan VARLIKLI

Üye : Doç. Dr. Cem TOZLU

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Burak GÜLTEKİN

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Demet ASİL ALPTEKİN

İmza



EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Doktora Tezi olarak sunduğum “NANOKOMPOZİT GÜNEŞ HÜCRESİ TASARIMI, YAPIMI VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

22 / 07 / 2019

İmzası



Haydar AKDAĞ

ÖZET**NANOKOMPOZİT GÜNEŞ HÜCRESİ TASARIMI, YAPIMI VE
KARAKTERİZASYONU**

AKDAĞ, Haydar

Doktora Tezi, Güneş Enerjisi Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ceylan Zafer

Temmuz 2019, 98 sayfa

Bu tez çalışmasında, farklı boyutlarda PbS kuantum noktaları sentezlenerek, belli analizler yapıldı. Sentezlenen bu PbS kuantum noktaları büyüklükleri, FTIR, UV-Vis-NIR, PL spektrumları gösterildi. PbS kuantum noktasının gösterdiği normalden farklı floresans spektrumunun nedeni açıklanmaya çalışıldı.

Sentezlenen kuantum noktalarından yaklaşık boyutu 4.7 nm olan kuantum noktasıyla güneş hücresi yapıldı. Güneş hücresi yapmadan önce PBS14 diye adlandırdığımız kuantum noktası için TEM ile büyüklüklerinin stabil olduğu gösterildi. Ayrıca stabil büyüklüklerde olduğunu desteklemek için XRD SAXS, DSL ile boyut analizleri yapıldı.

Güneş hücresi yapmak için PbS kuantum noktasının yüzeyini kaplayan oleik asit adlı molekül, farklı kükürt içeren moleküllerle kuantum noktası yüzeyinden kaldırılarak, nanokompozitler yapıldı. Yüzey değişimi için kullanılan moleküllerin hesapsal çalışmaları Gaussian 09 programı ile yapıldı.

PBS14 adlı kuantum noktası ile yapılan güneş hücresinin I-V, IPCE ve IMVS ölçümleri alındı. Buna göre PbS14+EDT, PbS14+B13D, PbS14+B14D ve PbS14+B44D ile yapılan güneş hücrelerindeki verimleri arasındaki ilişki açıklanmaya çalışıldı.

Anahtar sözcükler: Kuantum noktası, Yoğunluk ayarlı foto-gerilim spektroskopisi, 1,2-Ethanedithiol, 1,3-Benzenedithiol, Benzene-1,4-dithiol, Gaussian 09



ABSTRACT**NANOCOMPOSITE SOLAR CELL DESIGN,
CONSTRUCTION AND CHARACTERIZATION**

AKDAĞ, Haydar

Ph.D. in Solar Energy.

Supervisor: Prof. Dr. Ceylan Zafer

July 2019, 98 pages

In this thesis, PbS quantum dot of different sizes were synthesized and analyses were performed. For these synthesized PbS quantum dots, size, FTIR, UV-Vis-NIR, PL spectra were shown. The reason for the strange fluorescence spectrum of PbS quantum dot was tried to be explained.

From the synthesized quantum dots, a solar cell was made with a quantum dot of size approximately 4.7 nm. Before the solar cell was made, it was shown that their size was stable with using TEM for the PbS14. In addition XRD SAXS, DLS analysis were performed to support PbS14 was stable in size.

The molecule called oleic acid, which covers the surface of the PbS quantum dot was removed from the quantum dot surface using different types of sulfur-containing molecules. The computational studies of the different type sulfur-containing molecules used for the surface exchange were performed with Gaussian 09 program.

I-V, IPCE and IMVS measurements of the solar cells made with PbS14 quantum dot were done. Accordingly, the relationship between PbS14+EDT, PbS14+B13D, PbS14+B14D and PbS14+B44D efficiencies in solar cells were tried to be explained.

Keywords: Quantum dot, Intensity modulated photovoltage spectroscopy, 1,2-Ethanedithiol, 1,3-Benzenedithiol, Benzene-1,4-dithiol, Gaussian 09

ÖNSÖZ

Bu teze kuantum noktaların etrafını saran oleik asit adlı molekülün güneş hücresi yapmaya uygun olmadığı literatür araştırılarak yola çıkıldı. Kuantum noktasının yüzeyinin kükürt içeren küçük moleküllerle modifiye edilebileceği, modifiye olan kuantum noktaların verimliliklerin yükseleceği literatüre göre biliniyordu. Bu anlamda PbS kuantum noktaları ile güneş hücresi yapılmasına karar verildi. İlk başta, İyte içinde bulunan Kuantag firması (kapalı) tarafından sentezlenen kuantum noktalarının UV-Vis absorpsiyonunda gözlemlenen kuantum noktası sinyallerinin geniş olması güneş hücresi yapmaya uygun olmadığı, literatür ve yapılan güneş hücresi çalışmalarında görüldü. Piyasada satılan kuantum noktalarının miktarı ve fiyatı güneş hücresi yapmaya uygun değildi. Daha sonra homojen dağılımlı PbS kuantum noktaların sentezi için literatür araştırılması yapıldı. Literatürde sıcaklık değişimi ile kuantum noktasının büyüklüğün değişimi, sabit sıcaklıkta fakat reaksiyon süresindeki değişim gibi yöntemlerle sentezlemek yerine, sabit sıcaklıkta ve sabit zamanda oleik asit miktarını değiştirerek tüm sentezlenen kuantum noktalarının stabil (monodisperse) olacağı düşünüldü. Oleik asit miktarı değiştirilerek beş farklı boyuta kuantum noktası sentezlendi. Bu kuantum noktaları için UV-Vis-NIR, PL, FTIR, TEM, EDX, AFM, floresans ömür gibi ölçümler gerçekleştirildi. Bu tezin amacı PbS kuantum noktalarını kullanarak yüzey modifiyesi yapmak ve yüzeyi modifiye edilen kuantum noktaları ile güneş hücresi yapıp analizlerini yapmaktır. Bu sebepten dolayı kuantum noktalarını kullanarak dönü kaplama ile ince film çalışmaları yapıldı. İlk yaptığımız cihazlar çalışmadı, çalışmama sebepleri sıralanarak, her bir değişken tek tek değiştirilerek çalışmama sebepleri üzerine çalışmalar yapıldı. Bu değişkenlerden bazıları ince film kalınlığı, dönü kaplama hızı, hazırlanan çözeltideki kuantum noktası miktarı/derişimi, ligand değişimi için hazırlanan çözeltilerdeki madde miktarıdır. Uygun optimizasyonlar yapıldıktan sonra referans güneş hücremiz doğru bir şekilde çalışmaya başladı. Toplam 4 farklı cihaz yapıldı. Yapılan her bir cihazın yanında referans güneş hücresi yapıldı, çünkü referans güneş hücresinden sürekli olarak aynı verimi ve karakterizasyonu göstermesi bekleniyordu. Sürekli olarak aynı sonuçları alınca, tez tamamlanmış oldu.

İZMİR

22/07/2019

Haydar-AKDAĞ



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ.....	xi
İÇİNDEKİLER.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
TABLolar DİZİNİ	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxiii
1 GİRİŞ.....	1
1.1 Kuantum Noktası	1
1.2 Kuantum Kısıtlanması	1
1.3 Kuantum Noktasının Bulk Malzeme ile Karşılaştırılması	3
1.4 PbS Kuantum Noktası İçin Basit Potansiyel Kuyusu Modeli.....	4
1.5 PbS Güneş Hücresi	6
1.6 Gaussian 09 Programı	9
1.7 Yoğunluk Ayarlı Foto-Gerilim/Voltaj Spektroskopisi	10
2 MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	12
2.1 PbS Kuantum Noktalarının Sentezi	12
2.2 Sentezlenen PbS Kuantum Noktalarının Temizlenmesi	12
2.3 Farklı Boyutlarda Sentezlenen PbS Kuantum Noktalarının UV- Vis-NIR Çalışmaları	13
2.4 PbS Kuantum Noktaları İçin Emisyon Çalışmaları	15

İÇİNDEKİLER (devam)

2.5	Farklı Boyutlarda Sentezlenen Kuantum Noktalarının FTIR Çalışmaları	24
3	ÖLÇÜMLER VE BULGULAR	26
3.1	PbS14 Kuantum Noktasının Boyutunun Tespit Edilmesi	26
3.2	PBS14 için Geçirimli Elektron Mikroskobu	27
3.3	PbS14 için XRD ölçümü	29
3.4	PBS14 İçin Nanokompozit (Ligand Değişimi) Yapımı	30
3.5	PBS14 İçin EDX Çalışmaları	31
3.6	PBS14 Ligand Değişimi İçin FTIR Çalışmaları	33
3.7	İnce Filmler İçin Absorbsiyon ve Floresans Çalışmaları	34
3.8	İnce Filmler İçin Yüzey Çalışmaları	38
4	HESAPSAL BULGULAR	41
4.1	TD-DFT ile Absorbsiyon Bulguları	45
5	GÜNEŞ HÜCRESİ TASARIMI VE YAPIMI İÇİN BULGULAR	47
5.1	FTO camların etch (dağlama) edilmesi	47
5.2	FTO camların yüzey temizliği	47
5.3	TiO ₂ Tabakası	48
5.4	PBS14+TPAI Ve PBS14+EDT Tabakası	49
5.5	PBS14 İnce Film Kalınlıkları	50
5.6	PBS14 Kuantum Noktası I-V Karakteristiği	50
5.7	IPCE ölçümleri	53
5.8	IMVS Analizleri	57
6	SONUÇ VE TARTIŞMALAR	60

İÇİNDEKİLER (devam)

KAYNAKLAR DİZİNİ	63
TEŞEKKÜR.....	70
ÖZGEÇMİŞ	71
EKLER	72





ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Bir boyutlu potansiyel kuyusu	2
Şekil 1.2 Bir boyutlu potansiyel kuyusu için enerji seviyeleri.....	2
Şekil 1.3 Kuantum noktası için enerji seviyeleri a) Bulk malzeme, b) kuantum noktası.....	3
Şekil 1.4 PbS kuantum noktası için teorik bant boşluğunun, boyutuna oranı.	5
Şekil 1.5 Teorik ve deneysel sonuçların karşılaştırılması.	6
Şekil 1.6 PbS kuantum noktası için basit güneş hücresi şeması. Bu cihaz algoritmasında İndiyum Kalay Oksit (ITO), Çinko Oksit (ZnO), PbS ve Tetrabutylammonium iodide (PbS+TBAI), PbS ve 1,2-Ethanedithiol (PbS+EDT) ve son olarak Au ise Altın katmanını simgelemektedir.....	7
Şekil 1.7 PbS kuantum noktasının TBAI ve EDT ile yüzeyinin pasifleştirilmesi (Carey et al., 2015).....	8
Şekil 1.8 FCHK ya da FCH dosyasına ait basit şema (Lu and Chen, 2012).	10
Şekil 1.9 IMVS ölçüm cihazının şeması (Adhitya, 2016).....	11
Şekil 2.1 PbS kuantum noktası sentezlemek için kullanılan organik moleküler a-) ODE, b-) (TMS) ₂ S, c-) OLA.....	12
Şekil 2.2 Farklı büyüklükteki kuantum noktalarının NIR bölgesindeki absorpsiyonları.....	13
Şekil 2.3 Oleik asit miktarının kuantum noktası boyutuna etkisinin grafiği.	14

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil 2.4 Sentezlenen farklı büyüklüklerdeki kuantum noktalarının NIR-PL emisyon grafikleri	15
Şekil 2.5 PbS14 kuantum noktasının kloroform içinde çözülmesi ile alınan, farklı slit aralıklarına ait emisyon spektrumları.	16
Şekil 2.6 PbS14 emisyon ve absorpsiyon karşılaştırılmalı grafikleri	17
Şekil 2.7 Kuantum noktaları için yüzey tuzaklarının gösterilmesi (Lim et al., 2016)	17
Şekil 2.8 Klorobenzen içinde farklı slit aralıklarında PBS14 emisyonu	18
Şekil 2.9 PBS14 için klorobenzen için absorpsiyon ve emisyon karşılaştırılması	19
Şekil 2.10 PBS14 için THF için absorpsiyon ve emisyon karşılaştırılması	20
Şekil 2.11 PBS14 için toluen içinde absorpsiyon ve emisyon karşılaştırılması.	21
Şekil 2.12 PBS14 için hekzan içinde absorpsiyon ve emisyon karşılaştırılması.	21
Şekil 2.13 Farklı çözümler içinde PbS14 kuantum noktasının emisyonundaki değişimler.....	22
Şekil 2.14 PbS14 için UV-Vis-NIR Absorpsiyonda 1150 nm'den sonra görülen anormal davranış.....	24
Şekil 2.15 Pb12, PbS14, PbS15, PbS17 ve PbS19 için FTIR ölçüm sonuçlarının grafiği.	25
Şekil 3.1 PBS14 adlı kuantum noktasının XRD-SAXS ölçümü.	26
Şekil 3.2 PBS14 adlı kuantum noktasının DLS ölçümü.....	27

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil 3.3 PBS14 nolu kuantum noktasının 100 nm, 50 nm ve 20 nm skalalarına göre görüntüleri.	28
Şekil 3.4 PBS14 kuantum noktası için XRD grafiği.	29
Şekil 3.5 PbS “rock salt” kristal yapısının üç boyutlu gösterimi (Noda et al., 1987). Sarı ile gösterilen kükürt atomları, siyah ile gösterilenler ise kuşun atomlarıdır. Oklar (a, b, c) üç boyutlu gösterimi temsil etmektedir.	30
Şekil 3.6 PBS14 kuantum noktasının yüzey değişiminde kullanılan moleküller.	31
Şekil 3.7 PBS14 ve EDT için EDX.	32
Şekil 3.8 PBS14 OLA dan EDT, B13D, B14D, B44D, TPAI yüzey değişiminin FTIR grafikleri.	34
Şekil 3.9 İnce filmler için UV-Vis-NIR grafiği.	35
Şekil 3.10 PbS14+EDT, PbS14+B13D, PbS14+B14D, PbS14+B44D ve PbS14+TPAI ince filmlerin PL emisyon spektrumları.	37
Şekil 4.1 EDT, B13D, B14D, B44D asetonitril, TPAI ise methanol içinde absorpsiyon ölçümleri yapılmıştır.	42
Şekil 4.2 OLA için hesapsal IR spektrumu.	43
Şekil 4.3 EDT, B13D, B14D ve B44D için hesapsal absorpsiyon grafiği.	46
Şekil 5.1 PBS14 ile tasarlanan güneş hücresinin basit şeması.	47
Şekil 5.2 TiO ₂ için 18 µm ² alan taraması için AFM wavemode grafiği.	49
Şekil 5.3 PBS14+TPAI/PBS14+EDT ince film kalınlık grafiği.	50
Şekil 5.4 EDT için güneş hücresi akım gerilim grafiği.	51
Şekil 5.5 B13D, B14D ve B44D için I-V grafikleri.	52

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil 5.6 Tüm cihazlar için IPCE grafikleri	53
Şekil 5.7 EDT ve B13D molekülleri ile yapılan güneş hücreleri için EQE ve integrali alınmış J grafikleri	55
Şekil 5.8 B14D ve B44D molekülleri ile yapılan cihazların EQE ve J grafikleri.....	56
Şekil 5.9 EDT, B13D, B14D ve B44D için 30mW/cm ² alınmış IMVS grafiği.	57
Şekil 5.10 EDT, B13D, B14D ve B44D için 40mW/cm ² alınmış IMVS grafiği.....	58
Şekil 6.1 Moleküllerin hesapsal enerji seviyeleri.....	60
Şekil 6.2 Homojen dağılımlı olan ve olmayan kuantum noktaları için absorpsiyon grafiği (Chernomordik et al., 2017).....	62

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1 PbS kuantum noktası kullanılarak yapılan güneş hücreleri(Wei et al., 2018).	9
Tablo 2.1 Bazı çözenler için polarity indeks ve dipol momentleri.	19
Tablo 2.2 PBS 14 için floresans ömürlerinin ölçüm sonuçları.	23
Tablo 3.1 PBS14 ve EDT için EDX verileri	32
Tablo 3.2 PbS kuantum noktası, ince filmleri için Floresans ömür	36
Tablo 3.3 PbS14+OLA/TPAI/EDT/B13D/B14D ve B44D için yüzey incelemeleri.....	38
Tablo 4.1 Molekülerin Gaussian 09 programı yardımı ile HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin hesaplanması.	41
Tablo 4.2 EDT, B13D, B14D ve B44D molekülleri için B3LYP fonksiyonellerinde hesaplanan molekül orbital görünüşleri.	44
Tablo 4.3 TPA ve OLA için 3 boyutlu MO	45
Tablo 5.1 Güneş hücreleri elektriksel değerleri	52
Tablo 5.2 IPCE ve I-V kısa devre akım yoğunluklarının karşılaştırılması. .	56



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Absorbans
°C	Santigrad derece
μl	Mikrolitre
μs	Mikro Saniye
μm	Mikrometre
λ	Dalgaboyu

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
ATR	FTIR İçin Zayıflatılmış Toplam Yansıma
Ag	Gümüş
Au	Altın
B13D	1,3-Benzenedithiol
B14D	1,4-Benzenedithiol
B44D	Biphenyl-4-4'-dithiol
CB	İletim Bandı
CH ₃ NH ₃ PbI ₃	Metilamonyum Kurşun Halojenleri
DFT	Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi
DLS	Dinamik Işık Saçılımı
DSSC	Boya Duyarlı Güneş Hücresi
EDT	1,2-Ethanedithiol
EDX	Enerji Yayılımı X-Işını
eV	Elektron Volt
FF	Dolum Faktörü
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GD	Graphdiyne

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
HCl	Hidroklorik Asit
HOMO	Dolu Olan En Yüksek Moleküler Orbital
IMVS	Yoğunluk Ayarlı Foto-Gerilim
In	İndiyum
IPCE	Foto-Akım Dönüşüm Verimi
I ⁻ & SCN ⁻	İyot iyonu ve Tiyosiyanat anyonu
ITO	İndiyum Kalay Oksit
J _{sc}	Kısa Devre Akım Yoğunluğu
LUMO	Boş Olan En Düşük Moleküler Orbital
mA	Miliamper
mg	Miligram
MO	Molekül Orbitalleri
MoO ₃	Molibden Trioksit
mL	Mililitre
mV	Milivolt
nm	Nanometre
ns	Nanosaniye
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
PbS	Kurşun Sülfat
PL	Fotoluminesans
QD	Kuantum Noktası
SAXS	Küçük Açılı X-Işını Saçılması
SG	Tek Katmalı Grafen
VB	Valans Bandı
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu
TBAI	Tetrabutilamonyum İyodür
(TMS) ₂ S	Bis(trimethylsilyl) Sulfate
TPAI	Tetrapropilamonyum İyodür
V	Volt
V _{oc}	Açık Devre Voltajı/Gerilimi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
XRD	X-Işını Kırınım Yöntemi
ZnO	Çinko Oksit
ZnSe	Çinko Selenid





1 GİRİŞ

Güneş enerjisi dünyamızdaki yaşamın temelidir. Su döngüsü, rüzgar oluşumu, fosil yakıtların temel enerjisi, güneşten gelmektedir. Güneşten gelen enerjiyi doğrudan insanların kullanabileceği elektrik enerjisine çevirmek için güneş hücreleri (pilleri) kullanılmaktadır (Erol ve Balkan , 2013).

Günümüzde güneş hücrelerini (fotovoltaik piller) üç farklı nesil altında gruplayabiliriz. Birinci nesil güneş hücreleri silisyum plakalardan yapılan güneş hücreleridir. İkinci nesil güneş hücreleri ise 1990 yıllarda çıkan ince film güneş hücrelerdir. Bu tip ikinci nesil güneş hücrelerinin maliyeti birinci nesille göre daha düşüktür (Green, 2002).

Üçüncü nesil güneş hücreleri, verimleri yüksek ve az maliyetle yapılan güneş hücreleridir. Bu tip güneş hücrelerini, bir ve ikinci nesil güneş hücrelerinden ayıran ana etmen solüsyon (solution processable) kullanılarak üretilmesidir (Yan and Saunders, 2014). Kuantum noktaları (QD) ile yapılan güneş hücreleri üçüncü nesil olarak kabul edilir (Nozik et al., 2010).

1.1 Kuantum Noktası

Kuantum noktası, elektron ve boşluklarının, üç boyutlu potansiyel bariyeri tarafından kısıtlanması olgusu gösteren küçük yarıiletkenlerdir. Eğer kısıtlama iki boyutta gerçekleşiyorsa bu yarıiletkenler nano tel veya çubuk olarak adlandırılır. Tek boyuta kısıtlama kuantum filmlerinde görülür (Nozik et al., 2010).

1.2 Kuantum Kısıtlanması

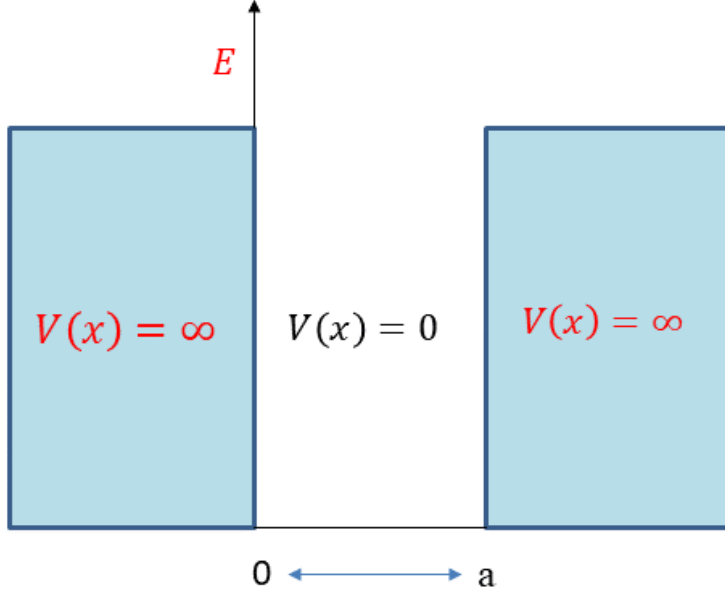
Kuantum kısıtlanmasını anlamak için kuantum fiziğine giriş dersinden öğrendiğimiz bir boyutlu potansiyel kuyusunu (kuantum kuyusu) basitçe ele alabiliriz.

Şekil 1.1’de gösterildiği gibi genişliği “a” olan ve içinde “m” kütleli parçacığı ele alalım. Kuyu içindeki parçacık için Schrödinger denklemi çözüldüğünde, parçacığın enerji değerlerinin kısıtlı olduğu görülür (Taylor et al., 2004).

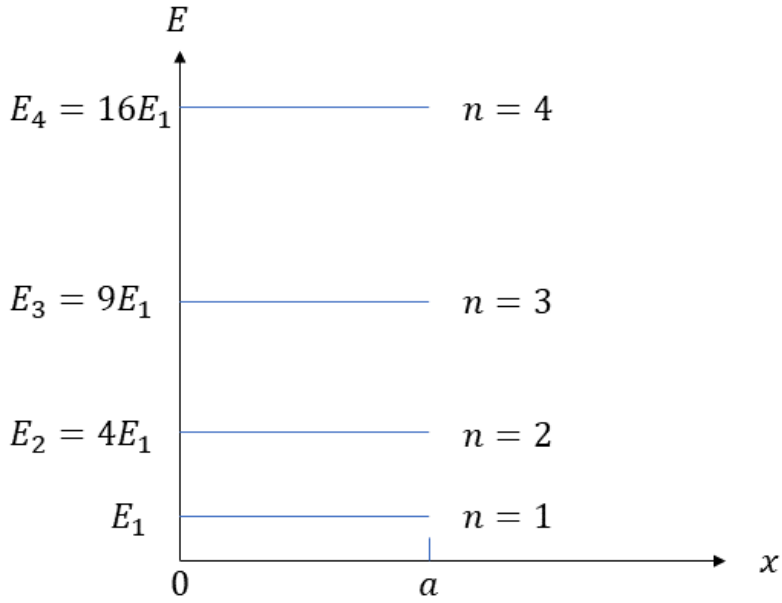
$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2ma^2}$$

Denklem 1.2

Denklem 1.2’de n tamsayı değerleri alabilir. Bu denklemde “ \hbar ” simgesi ile ifade edilen Planck sabitidir.



Şekil 1.1 Bir boyutlu potansiyel kuyusu



Şekil 1.2 Bir boyutlu potansiyel kuyusu için enerji seviyeleri

Şekil 1.1’de bir boyutlu sonsuz potansiyel kuyu görülmektedir. Bu sonsuz potansiyel kuyusu içindeki parçacık, potansiyelin sıfır olduğu bölgede bulunabilir. Potansiyelin sonsuz olduğu uç noktaları ise birer bariyerdir. Bu sonsuz potansiyel

kuyusuna ait ilk dört enerji seviyeleri Şekil 1.2’de verilmiştir. Yani sonsuz kuyu potansiyeli içindeki parçacık izinli enerji düzeylerinde bulunabilir (Griffiths, 2010).

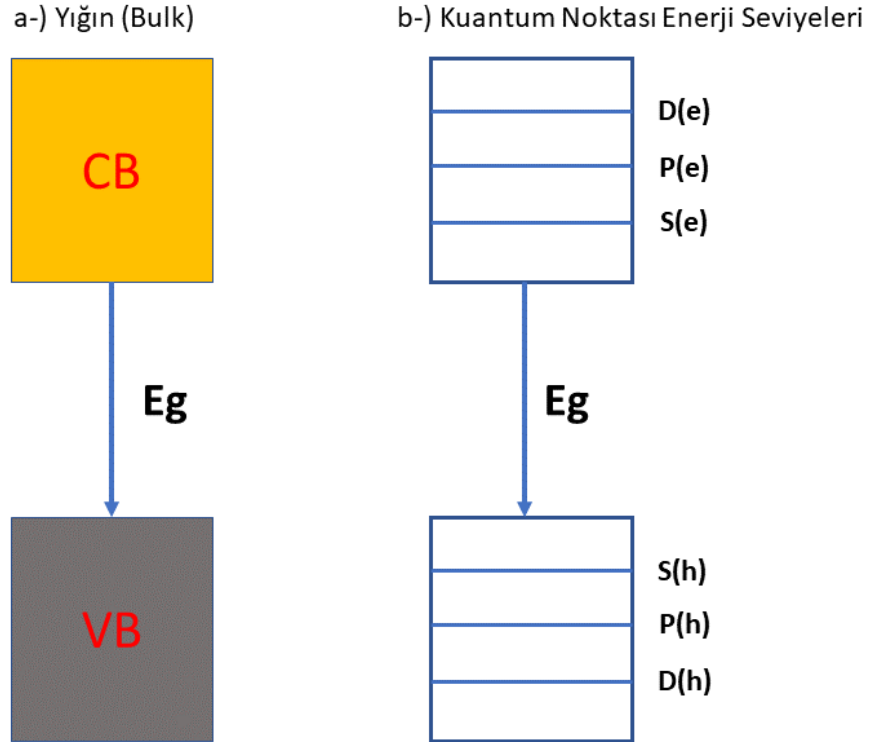
1.3 Kuantum Noktasının Bulk Malzeme ile Karşılaştırılması

Bulk malzemelerde, enerji seviyeleri üst üste binerek bant yapılarını oluşturur. Bulk malzemelerinin boyutu eksiton Bohr yarıçapından daha büyüktür. Eksiton Bohr yarıçapını aşağıdaki denklem ile tanımlanır (Zhang et al., 2014).

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)$$

Bu denklemde “ a_0 ” ile gösterilen eksiton Bohr yarıçapı, “ ϵ ” bulk malzeme için dielektrik sabiti, “ \hbar ” Planck sabiti ve m_e ve m_h ise sırasıyla elektron ve boşluk için indirgenmiş kütleleri gösterir.

Kuantum noktalarında tam tersi durum söz konusu, yani kuantum nokta boyutu eksiton Bohr yarıçapından küçüktür. Buna göre enerji seviyeleri bulk ve kuantum noktası için Şekil 1.3’de gösterilmiştir. Kuantum nokta için kesikli enerji seviyeleri, bulk malzeme için enerji bantları oluşur.



Şekil 1.3 Kuantum noktası için enerji seviyeleri a) Bulk malzeme, b) kuantum noktası.

Şekil 1.3’de gösterilen kuantum noktası enerji seviyelerine denk gelen orbitaller; boşluk için “S(h)”, “P(h)”, “D(h)”, elektron için “S(e)”, “P(e)” ve “D(e)” olarak gösterilmektedir (Groeneveld, 2012).

1.4 PbS Kuantum Noktası İçin Basit Potansiyel Kuyusu Modeli

Brus denklemi (Brus, 1986) aşağıda gösterildiği gibi yazılabilir.

$$\Delta E = E_{gap} + \frac{\hbar^2}{8r^2} \left(\frac{1}{m_e^2} + \frac{1}{m_h^2} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad \text{Denklem 1.4}$$

Bu denklemde m_e ve m_h sırasıyla elektron ve boşluk için indirgenmiş kütle, r kuantum noktasının boyutu, e elektron yükü, ϵ ve ϵ_0 ise kuantum noktası ve boşluğun dielektirik sabitidir. PbS için E_{gap} sabit değer olup, 0.42 eV dur. Bu değer bulk (kristal) malzemenin bant boşluğundan kaynaklanmaktadır. Örnek olarak PbSe, PbTe, CdS, CdSe bulk malzemeleri için sırasıyla 0.28, 0.31, 2.48 ve 1.73 eV sabit değerini alır (Konstantatos and Sargent, 2013).

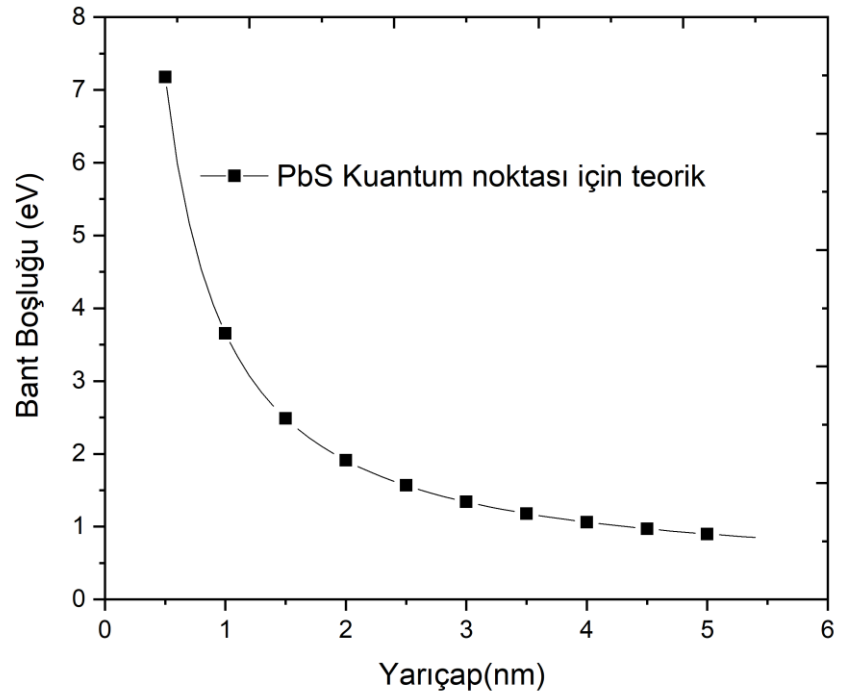
Başka bir denklem olan ve kuantum noktasının bant boşluğunu hesaplamak için kullanılan bu denklem aşağıda verilmiştir (Moreels et al., 2009). Bu denklemleri kullanarak basit bir program yardımıyla PbS kuantum noktasının bant boşlukları hesaplanabilir. Ek 1’de bu basit program verilmiştir.

$$E_g = 0.41 + \frac{1}{0.0252r^2 + 0.283r} \quad \text{Denklem 1.5}$$

PbS kuantum noktasının indirgenmiş kütle değerleri, elektron için $0.087 m_0^1$ boşluk için indirgenmiş kütle $0.083 m_0$ olarak alınmıştır (Konstantatos and Sargent, 2013).

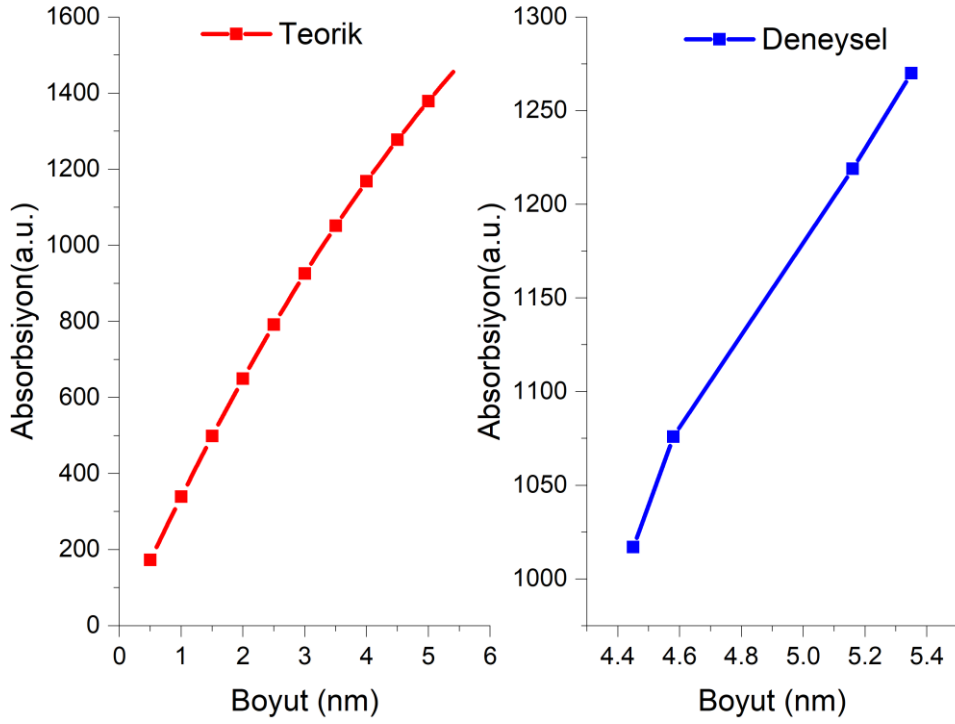
Brus denklemi kullanılarak absorpsiyon tepe noktasından kuantum noktasının büyüklüğü tespit edilebilir (Hocaoglu et al., 2012). Fakat biz Brus denklemi yerine Moreels denklemini kullanılarak, kuantum noktasının boyutuna göre bant boşluklarını hesapladık. Şekil 1.4’de bu grafik görülmektedir.

¹ m_0 ile gösterilen elektronun kütesidir. Bu değer 9.10938×10^{-31} kg karşılık gelir.



Şekil 1.4 PbS kuantum noktası için teorik bant boşluğunun, boyutuna oranı.

Denklem 1.5 yardımıyla deneysel ve teorik olarak, absorpsiyonun kuantum noktası boyutuna göre davranışı karşılaştırılabilir. Şekil 1.5’de deneysel ve teorik karşılaştırılma yapılmıştır.



Şekil 1.5 Teorik ve deneysel sonuçların karşılaştırılması.

Şekil 1.5’de deneysel boyut analizinde ölçümlerinde yaklaşık olarak 0.5 nm hata payı vardır.

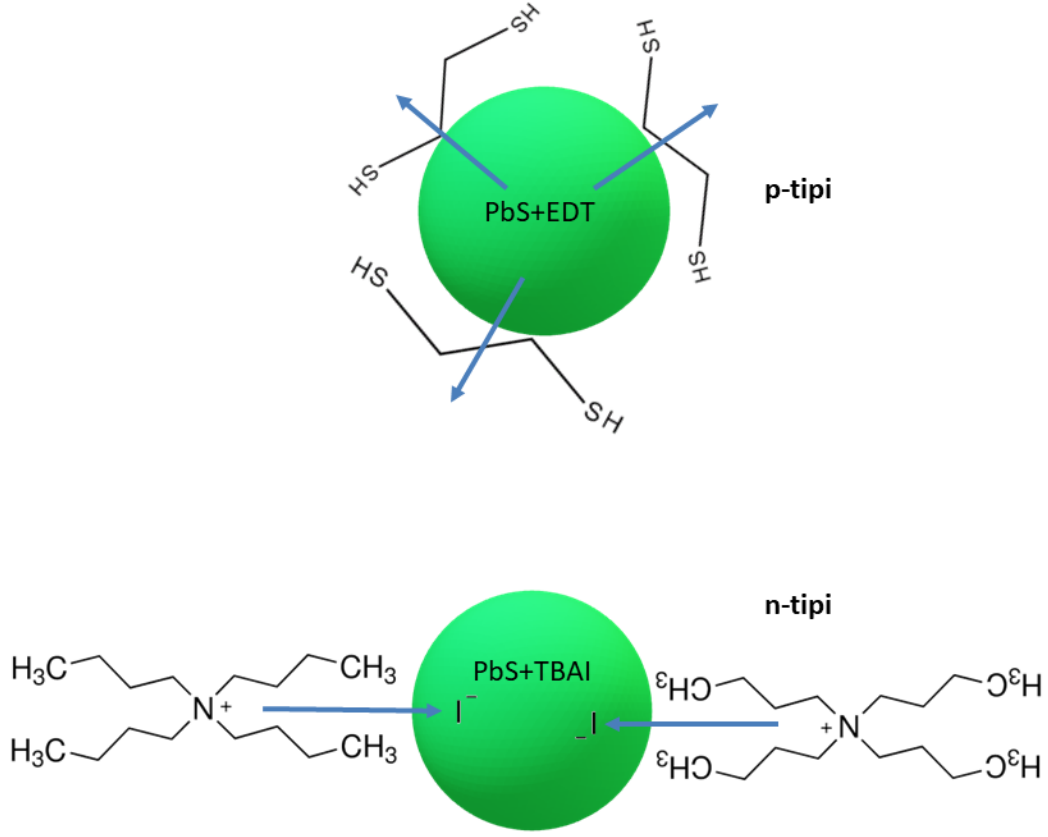
1.5 PbS Güneş Hücresi

Kuantum noktaları sentezlendikten sonra yüzeyleri oleik asitten (OLA) farklı moleküllerle yer değiştirilebilir. PbS kuantum noktasının yüzeyini kaplayan OLA genellikle kükürt içeren 1,2-Ethanedithiol (EDT), 1,3-Benzenedithiol (B13D), Benzene-1,4-dithiol (B14D) ve Biphenyl-4,4'-dithiol (B44D) organik moleküller, anorganik halojen içeren maddeler (PbX_2 ($X=Cl, Br, \text{ veya } I$)) yüzey modifiyesi için kullanılır (Sogabe et al., 2016).



Şekil 1.6 PbS kuantum noktası için basit güneş hücresi şeması. Bu cihaz algoritmasında İndiyum Kalay Oksit (ITO), Çinko Oksit (ZnO), PbS ve Tetrabutylammonium iodide (PbS+TBAI), PbS ve 1,2-Ethanedithiol (PbS+EDT) ve son olarak Au ise Altın katmanını simgelemektedir.

Şekil 1.6'da ITO/ZnO/PbS+TBAI/PbS+EDT/Au cihazının yapısı verilmiştir (Chuang et al., 2014). Bu yapıdaki güneş hücresinin çalışma ilkesine göre PbS+EDT katmanı elektron bloklama için kullanılmıştır. PbS kuantum noktasının Tetrabutylammonium iodide (TBAI) ile yüzeyinin pasifleştirilmesi n-tipi yarıiletken, EDT ile pasifleştirilmesi ise p-tipi yarıiletken özeliği gösterir (Carey et al., 2015). Şekil 1.7'de PbS n-tipi ve p-tipi yarıiletkenler gösterilmiştir.



Şekil 1.7 PbS kuantum noktasının TBAI ve EDT ile yüzeyinin pasifleştirilmesi (Carey et al., 2015).

Güneş hücresinde PbS+EDT yarıiletkenin elektron bloklama katmanı olmasının sebebi PbS+TBAI ile PbS+EDT yarıiletkenlerinin iletim bantlarının arasındaki enerji farkından kaynaklanır. PbS+EDT sadece elektron bloklama katmanı değil aynı zamanda rekombinasyonları engelleyen, kendisine boşlukları çeken katmandır (Chuang et al., 2014). PbS+TBAI n-tipi yarıiletkenin yüzey değişimi için iki farklı mekanizma önerilmektedir. Birinci mekanizma kuantum noktası içindeki S^{-2} kükürt ile I⁻ ile yer değiştirmesi, diğer mekanizma ise kuantum noktası yüzeyini oksitlenmeden korumaktadır (Stavrinadis et al., 2017). Bu tip güneş hücrelerinde eksiton ayrılması literatüre göre PbS+TBAI yarıiletken katmanında olmaktadır (Hu et al., 2016).

PbS kuantum noktası kullanılarak yapılan bazı cihazların yapısı ve gösterdikleri performanslar Tablo 1.1'de verilmiştir (Wei et al., 2018).

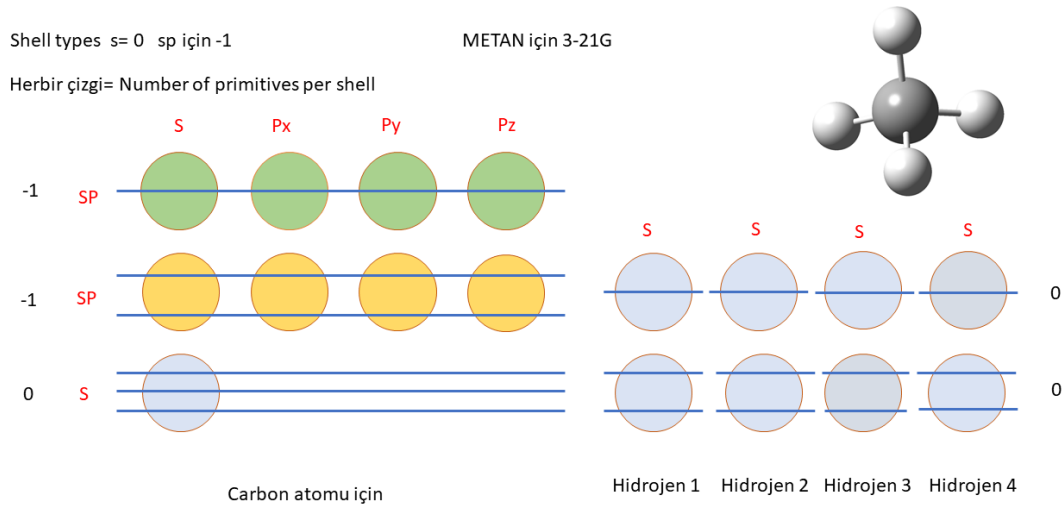
Tablo 1.1 PbS kuantum noktası kullanılarak yapılan güneş hücreleri (Wei et al., 2018).

Güneş Hücresi Yapısı	J(mA/cm ²)	Voc(V)	FF	Verim %
ITO/ZnO/PbS-I/PbS-EDT/Au	22.6	0.65	0.71	10.47
FTO/TiO₂/PbS-CH₃NH₃PbI₃/Au/MoO₃	22.0	0.60	0.40	5.28
FTO/TiO₂/ZnO/PbS/MoO_x/Au/Ag	21.80	0.59	0.58	7.4
ITO/ZnO/[PbX₃]⁻/[PbX]⁺-PbS/EDT-PbS/Au	27..23	0.61	0.68	11.28
ITO/ZnO/PbS-TBAI/SG/PbS-EDT/Au	30.34	0.48	0.63	9.18
ITO/ZnO/PbS-TBAI/PbS-EDT/Au	22.28	0.63	0.72	10.18
ITO/ZnO/PbS-MAPbI₃/PbS-EDT/Au	21.80	0.61	0.68	8.95
ITO/ZnO/PbS-TBAI/PbS-EDT/Au	24.20	0.55	0.64	8.55
FTO/TiO₂/PbS/MoO₃/Au/Ag	26.60	0.51	0.59	8.00
ITO/ZnO/PbS-TBAI/PbS-EDT/Au	24.30	0.61	0.71	10.60
ITO/In:ZnO/PbS-TBAI/PbS-EDT/Au	24.32	0.64	0.69	10.80
ITO/ZnO/PbS/ MoO₃/Al	25.74	0.51	0.49	6.50
ITO/ZnO/CdSe/PbS/MoO₃/Au	29.50	0.60	0.43	7.50
ITO/Au@Ag-TiO₂/PbS/MoO₃/Au/Ag	25.20	0.55	0.60	8.40
FTO/ZnO/TiO₂/PbS/Au	26.29	0.54	0.54	7.64
ITO/ZnO/PbS-TBAI/PbS-EDT/GD/Au	22.83	0.65	0.72	10.64
ITO/ZnO/PbS-(I⁻&SCN⁻)/PbS-EDT/Au	31.50	0.60	0.59	11.20

1.6 Gaussian 09 Programı

Gaussian 09 programı genel olarak yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) kullanarak, yani LCAO (Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu) ile moleküller için bir çok hesap yapılabilir (Frisch et al., 2010). Bu programın FCHK uzantılı dosyasını incelemek hesaplamalar hakkında birçok fikir verecektir.

Şekil 1-8'de metan için 3-21G baz kümesinde (basis set) hesaplanan FCHK dosyasına ait birkaç bilgiyi veren şema verilmiştir.



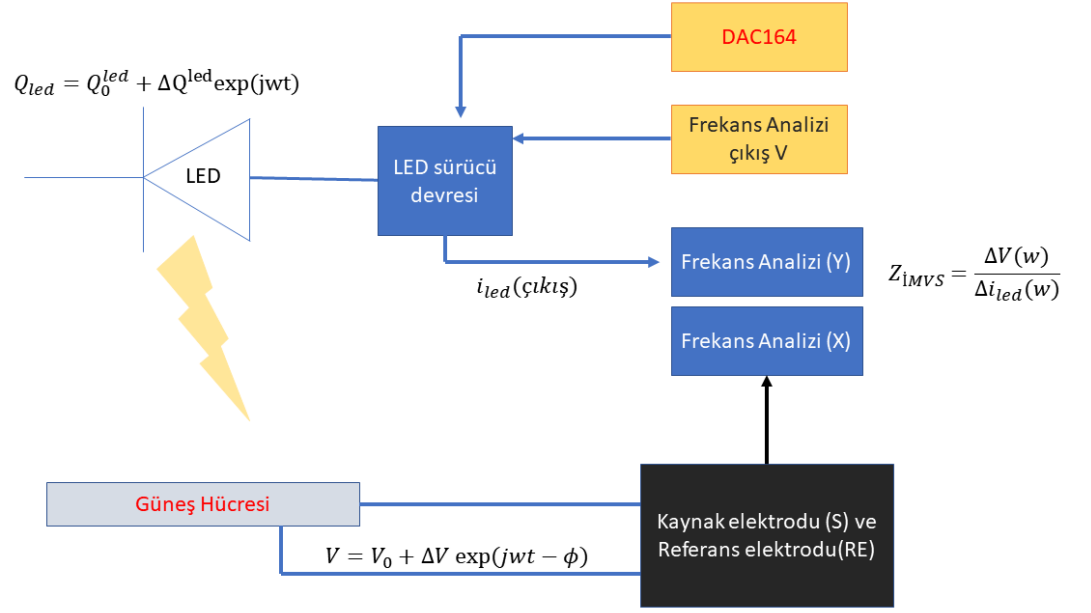
Şekil 1.8 FCHK ya da FCH dosyasına ait basit şema (Lu and Chen, 2012).

Bu dosya içinde kabuk tipi (shell types) $s=0$, $p=1$, $sp=-1$, $6d=2$, $5d=-2$, $10f=3$, $7f=-3$, $15g=4$ ve $9g$ için -4 numara ile numaralandırılır. Gaussian Kartezyen baz fonksiyonları ise S, X, Y, Z, XX, YY, ZZ, XY, XZ, YZ, XXX, YYY, ZZZ, XYY, XXY, XXZ, XZZ, YZZ ve XYZ olarak sıralanır. “Primitive exponents” ise her bir orbital üzerindeki çizgi sayısına (18 tane) denk gelen eksponansiyel değerlerdir. “P(S=P) Contraction coefficients” ise SP orbitalerine denk gelen eksponansiyel değerleri gösterir. Diğer orbitaller “P(S=P) Contraction coefficients” için sıfır değerini program yazacaktır. Son olarak “Cartesian Force Constants” gibi değerlerle Hessian matrisi hesaplanabilir. Bu dosya içinde molekülerin kuantum hesaplanması için birçok matris değerleri vardır. Bunlardan bazıları yukarıda anlatılmıştır.

Multiwfn gibi bazı programlar Gaussian 09 fchk dosyasını kullanarak molekülerin kuantum hesaplarını analiz etmemize yardımcı olur (Lu and Chen, 2012).

1.7 Yoğunluk Ayarlı Foto-Gerilim/Voltaj Spektroskopisi

Yoğunluk ayarlı foto-gerilim/voltaj spektroskopisinin (IMVS) en genel anlamda, nasıl çalıştığını anlatan şema Şekil 1.9’da gösterilmiştir.



Şekil 1.9 IMVS ölçüm cihazının şeması (Adhitya, 2016).

Şekil 1.9’da görüldüğü gibi LED den çıkan ışık aşağıda belirtilen denklem 1.6’da gösterildiği gibi modüle olmuş olarak, yani frekansa bağlı olarak yanıp sönmektedir.

$$Q_{led} = Q_0^{led} + \Delta Q^{led} \exp(jwt) \quad \text{Denklem 1.6}$$

Bu ışık kaynağından modüle olarak çıkan ışık modüle olmuş foto-gerilim üretecektir. Modüle olmuş foto-gerilimi ise Denklem 1.7’de gösterildiği gibi yazılabilir.

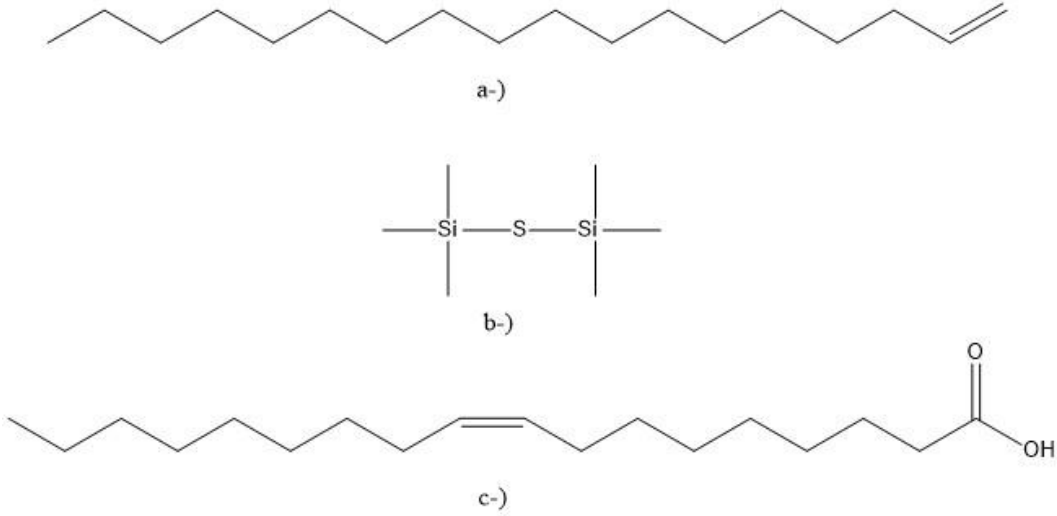
$$V = V_0 + \Delta V \exp(jwt - \phi) \quad \text{Denklem 1.7}$$

Denklem 1.6 ve 1.7’de Q_{led} toplam ışık şiddeti, ΔQ^{led} ise modüle olan ışık (j akımına bağlı), w ışık kaynağının frekansı, V frekansa bağlı ışıktan üretilen toplam foto-gerilim ve son olarak ΔV modüle olan foto gerilim (ϕ fazına bağlı). Yukarıda anlatılanlara göre frekans analizi yardımı ile LED lambanın modüle ışık üretirken frekansa bağlı akımı ve güneş hücresinin frekansa bağlı ürettiği gerilimden transfer fonksiyonu “ Z_{IMVS} ” değeri bulunur (Småbråten, 2014). Bundan sonra türetilen diferansiyel denklemler yardımı ile güneş hücresinin yük-rekombinasyonları (charge recombination) kinetiği hakkında bilgi sahibi olunabilir.

2 MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.1 PbS Kuantum Noktalarının Sentezi

PbS kuantum noktalarının sentezi Hines metodunun (Hines and Scholes, 2003) modifiye edilmesi ile yapıldı (Zhang et al., 2015a). Bu yöntem ile, sabit 130 °C sıcaklıkta oleyik asit miktarını değiştirerek farklı boyutlarda PbS kuantum noktası elde edilebilir. 0.45 gram PbO ve 20 mL ODE ve 2 mL OLA üç boyunlu balon içine konuldu, 130 °C derecede vakum altında karıştırıldı. Sonra 250 µl (TMS)₂S, 10 ml ODE iki boyunlu balon içinde konuldu ve yaklaşık olarak 10 dakika, sıcaklık uygulamadan karıştırıldı. Sonra kükürt kaynağı olan çözelti ile 130°C sıcaklıkta bulunan ana çözelti iki dakika boyunca karıştırıldı. Bu yöntemle PbS12 diye etiketlediğimiz PbS kuantum noktası elde edildi. Şekil 2.1’de PbS nokta sentezlemesinde kullanılan organik moleküller verilmiştir.



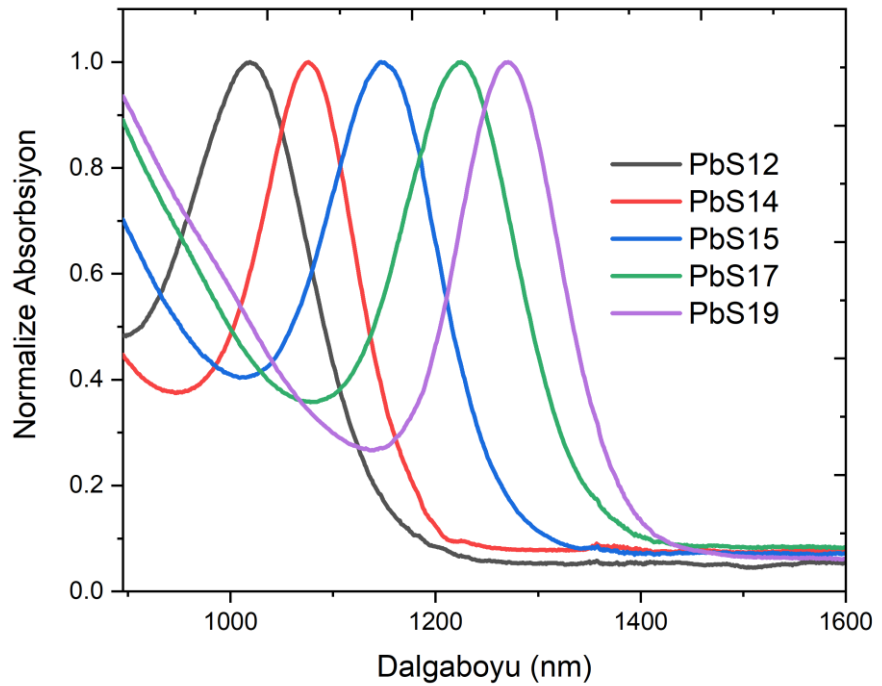
Şekil 2.1 PbS kuantum noktası sentezlemek için kullanılan organik moleküller a-) ODE, b-) (TMS)₂S, c-) OLA

2.2 Sentezlenen PbS Kuantum Noktalarının Temizlenmesi

Sentezlenen kuantum noktaları santrifüj tüpleri içine eşit miktarda konularak üstlerine 5 mL hekzan, 30 mL metanol ve 20 mL aseton eklenerek, santrifüj cihazı 9000 rpm’de 10 dakika boyunca döndürüldü. Bu işlem üç defa temiz çözügen eklenerek yapıldı (Chang et al., 2016). Toplanan kuru kuantum noktaları ölçüm ve cihaz yapmak için MBRAUN 200B markalı glove box içinde tutuldu.

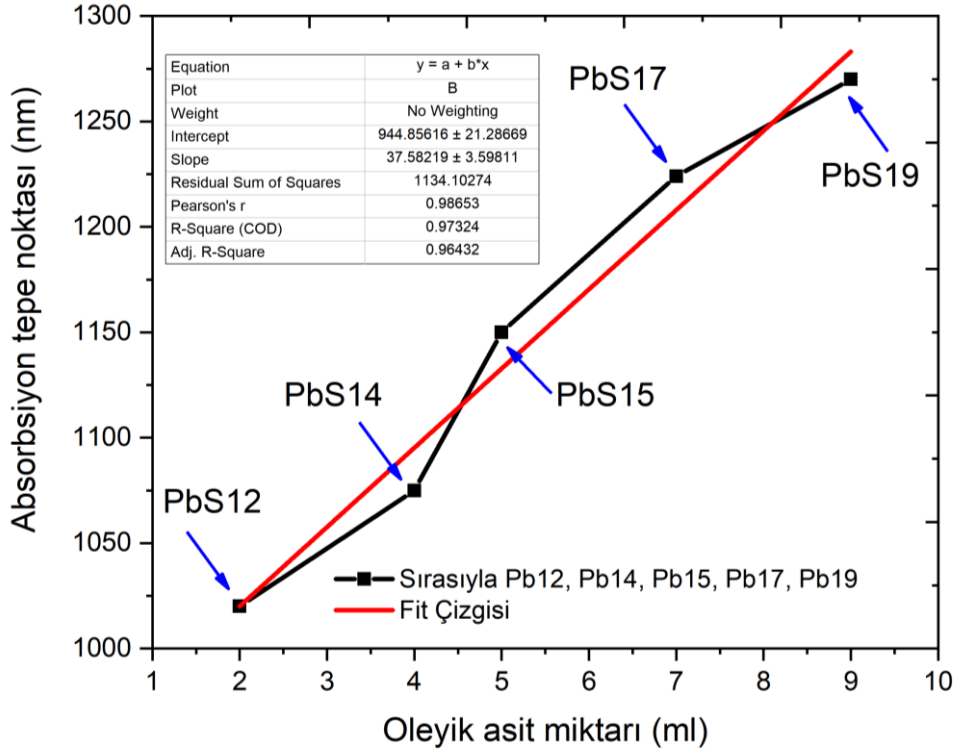
2.3 Farklı Boyutlarda Sentezlenen PbS Kuantum Noktalarının UV-Vis-NIR Çalışmaları

Hekzan içinde farklı boyutlardaki PbS kuantum noktalarının Perkin Elmer Lambda 950 ile normalize edilmiş absorpsiyon grafikleri Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2 Farklı büyüklükteki kuantum noktalarının NIR bölgesindeki absorpsiyonları.

Şekil 2.2’de PbS12 adlı kuantum noktası absorpsiyon sinyalini 1020 nm’de göstermektedir. PbS14 ya da PBS14 adlı kuantum noktası (130 °C sıcaklıkta 4 mL oleik asit ve sentez süresi 2 dakika) absorpsiyonun pikinin tepe noktası (eksiton piki) 1075 nm dalga boyunda göstermektedir. PbS15, PbS17 ve PbS19 kuantum noktaları (130 °C sıcaklıkta, reaksiyon süresi 2 dakika ve eklenen oleik asit miktarları sırasıyla 5 mL, 7 mL ve 9 mL oleyik asit olmak kaydıyla) gösterdikleri absorpsiyon piklerinin maksimum tepe noktaları yine sırasıyla 1150 nm, 1224 nm, 1270 nm dalga boyudur. OLA miktarının, kuantum noktasına etkisi Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3 Oleik asit miktarının kuantum noktası boyutuna etkisinin grafiği.

Şekil 2.3'de gösterilen grafik literatürde tanımlanan denklem ile uyumludur.

Bu denklem aşağıda verilmiştir.

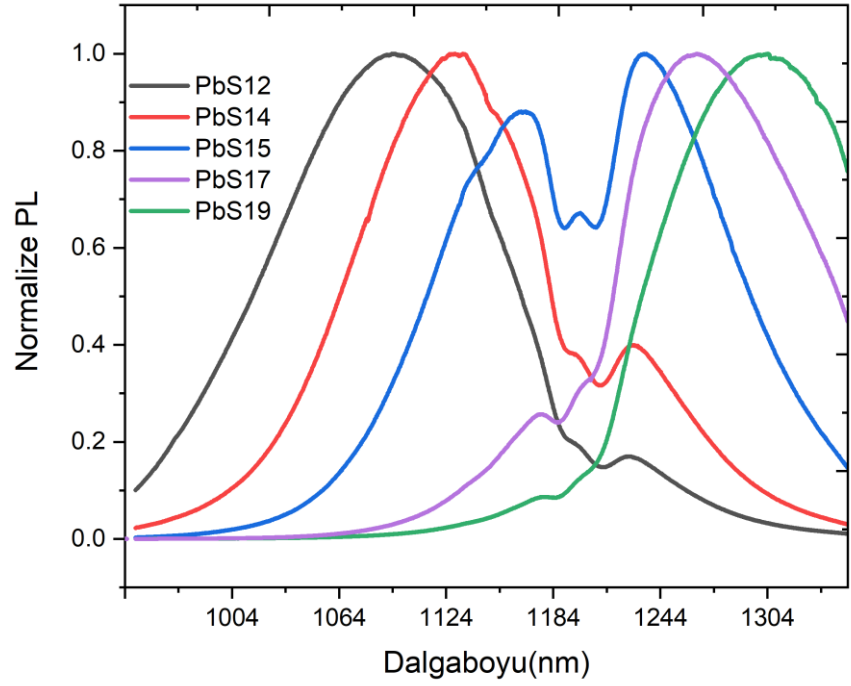
$$A = 935 \text{ nm} + m(T)g_{OA}$$

Denklemden $m(T)$ grafiğin eğimi, sabit sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir, g_{OA} ise oleik asit miktarı gösterir (Zhang et al., 2015b). Bu denkleme göre 2, 4, 5, 7, 9 mL oleik asit için beklenen absorpsiyon sinyallerinin tepe noktaları 1015, 1095, 1135, 1215, 1295 nm dalga boyudur.

LaMer teorisine göre nano parçacık oluşumunda üç durum geçerlidir (Polte, 2015). Birinci durumda; çözelti içinde monomer konsantrasyonu doyma noktasına gelene kadar, atomlar kendiliğinden çekirdekler oluşturmaya başlar. İkinci durumda; monomerler sürekli olarak var olan çekirdekler üzerinde toplanır. Bu çözelti içindeki monomer konsantrasyonunu azaltır (OLA miktarına göre çekirdek oluşumu gerçekleşir). Üçüncü durumda ise, oluşan çekirdekler büyümeye devam ederek nano kristal oluştururlar. Nano kristal yüzeyindeki atomlar ile çözeltideki atomlar arasında denge durumu oluşuna kadar boyutça büyüme devam eder.

2.4 PbS Kuantum Noktaları İçin Emisyon Çalışmaları

Bu çalışmada sabit sıcaklık altında sentezlenen, farklı boyutlardaki kuantum noktaları için Edinburgh Instruments FLS920 cihazı kullanılarak, floresans spektroskopisi çalışmaları yapıldı. Şekil 2.4’de bu çalışmanın grafikleri verilmiştir. PbS kuantum noktaları hekzan çözgeni içinde çözüldükten sonra ölçümler gerçekleştirildi.

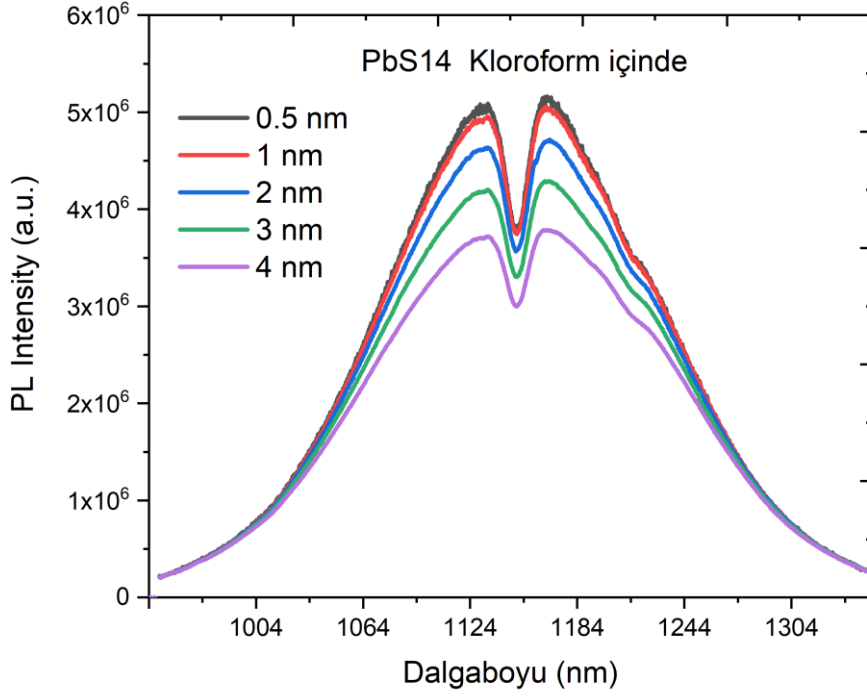


Şekil 2.4 Sentezlenen farklı büyüklüklerdeki kuantum noktalarının NIR-PL emisyon grafikleri

Şekil 2.4’de verilen PbS12 ve sırasıyla PbS14, PbS15, PbS17, PbS19 kuantum noktalarının yaklaşık 1184 nm dalga boyunda NIR-floresans bantları olduğu görülmektedir. Uyarılma dalga boyları 660 nm’dir.

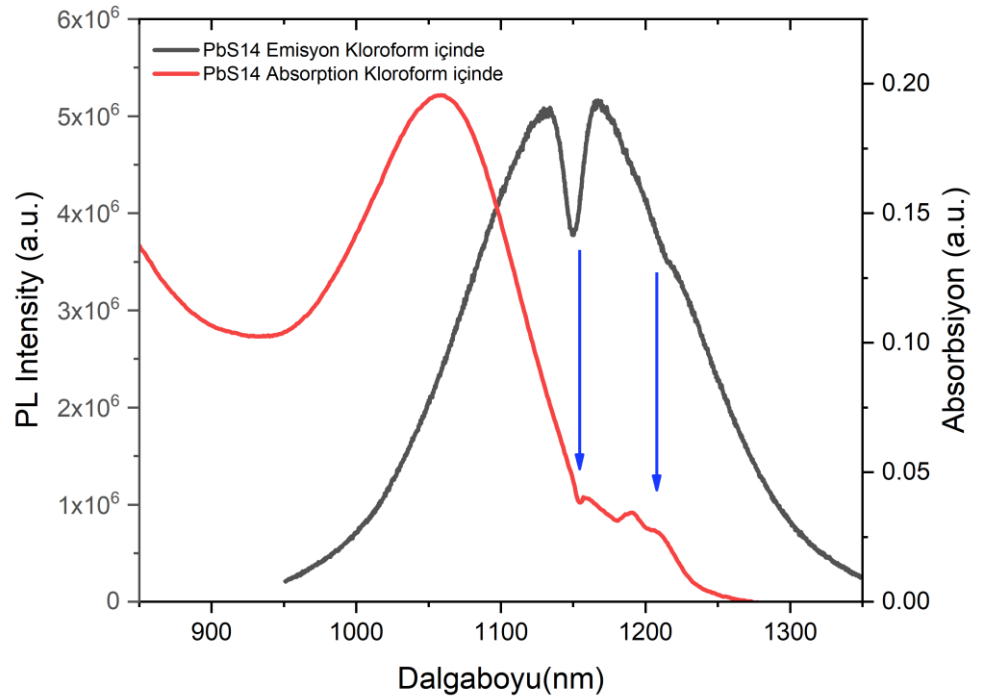
Kuantum noktaları için literatürde alınan floresans emisyon spektrumlarında görülen çukurların ölçüm cihazı sorunlarından kaynaklanabileceği söylenmiştir (Lu et al., 2016). Bunu anlamak için farklı çözümlerde emisyon spektrumu ölçümleri yapılmıştır.

Biz bu çalışmada klorobenzen, kloroform, hekzan, THF ve toluen içinde PbS14 kuantum noktasının emisyon spektrumlarını inceledik. Şekil 2.5’de PbS14 kuantum noktasının kloroform içinde farklı slit aralıklarında floresans emisyon spektrumun görülmektedir.



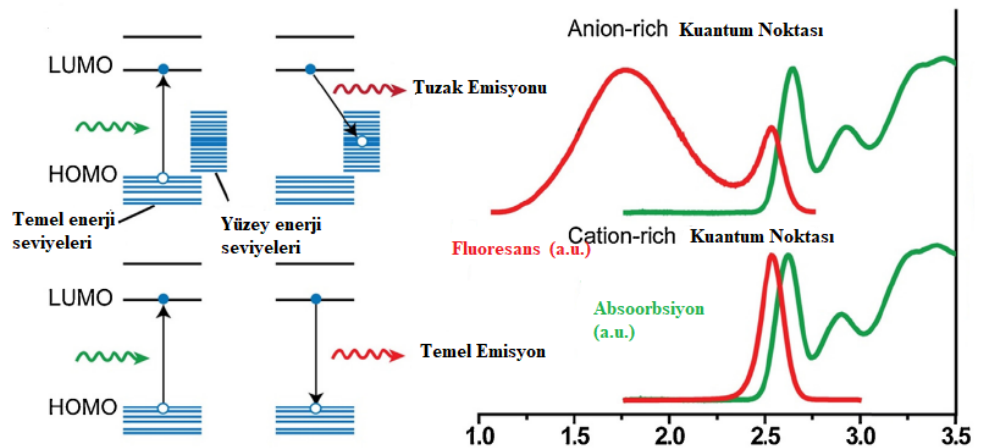
Şekil 2.5 PbS14 kuantum noktasının kloroform içinde çözülmesi ile alınan, farklı slit aralıklarına ait emisyon spektrumları.

Kloroform içinde emisyon dalga boyu 1124 nm ile 1184 nm arasında açık bir şekilde emisyon alt bant boşluğu görülmektedir. Bu emisyon grafiği aynı şekilde absorpsiyon ile karşılaştırılabilir. Şekil 2.6'da PbS14 kloroform içinde absorpsiyon ve emisyon grafikleri verilmiştir.



Şekil 2.6 PbS14 emisyon ve absorpsiyon karşılaştırmalı grafikleri

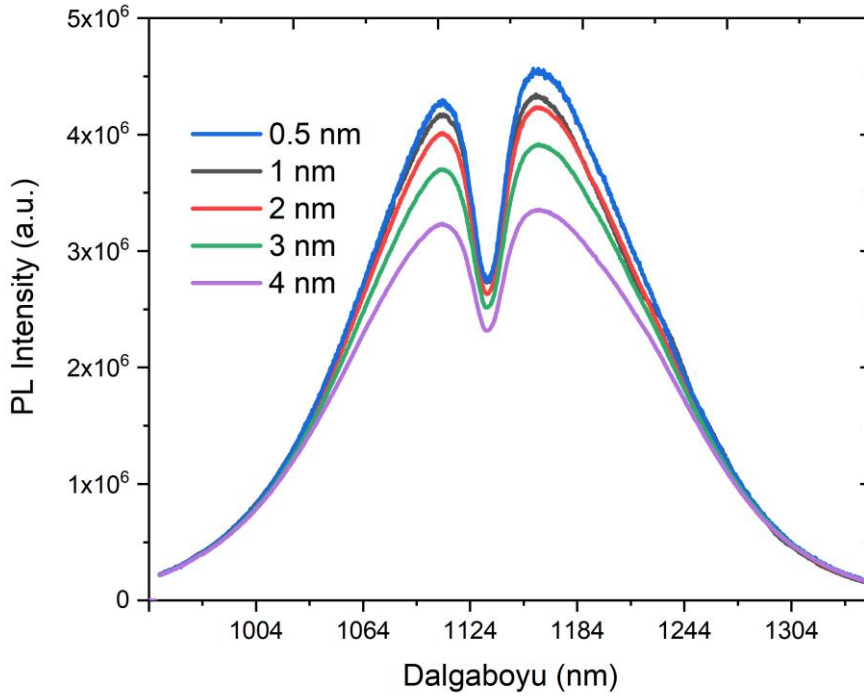
Şekil 2.6'da 1124 ve 1184 nm dalga boylarında emisyon ve absorpsiyon mavi çizgiyle gösterilmiştir. Literatüre göre bu durumun şeması Şekil 2.7'de yüzey tuzaklarından ya da yüzeye bağlı hidrojenlerden (dangling bonds) kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.7 Kuantum noktaları için yüzey tuzaklarının gösterilmesi (Lim et al., 2016)

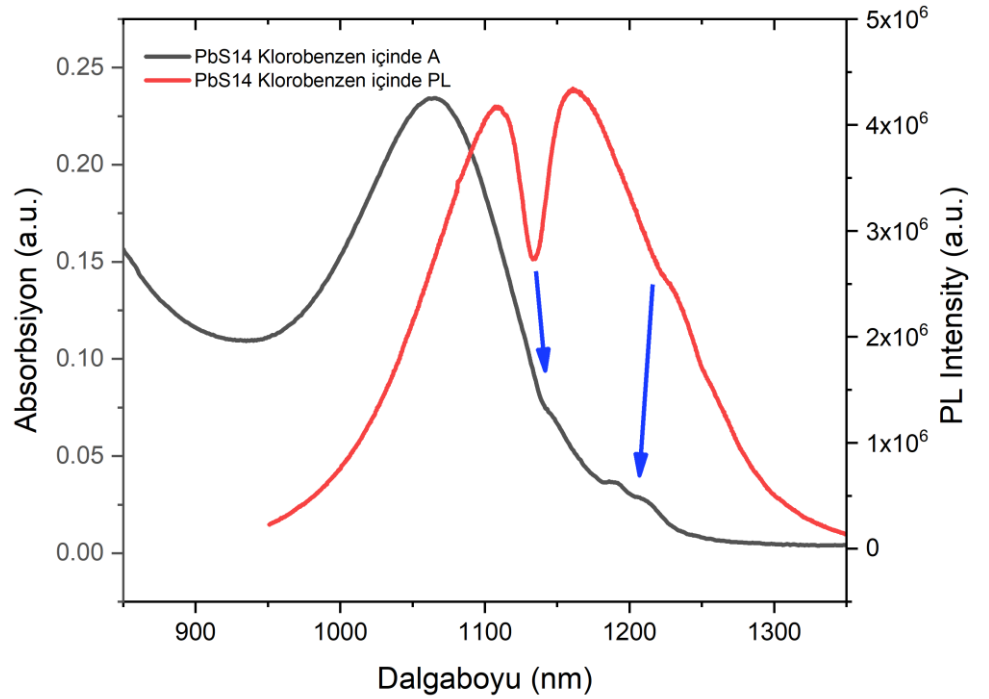
Şekil 2.7’de “anion-rich” kuantum noktası diye adlandırılan grafikte kastedilen yüzeyindeki hidrojen bağlarının fazla olmasından kaynaklıdır (Lim et al., 2016).

Bu tuzak seviyeleri, aynı şekilde Şekil 2.6’da normalize absorpsiyonda gözlenmektedir. Klorobenzen içinde PbS14 kuantum noktası emisyon farklı slit aralıklarında ölçüm grafiği Şekil 2.8’de verilmiştir. Slit aralığı büyüdükçe emisyon şiddeti değişmektedir. Tuzak enerji seviyesinin emisyonu 1134 nm’den sonra başlamıştır.



Şekil 2.8 Klorobenzen içinde farklı slit aralıklarında PBS14 emisyonu

Klorobenzen için absorpsiyon ve emisyon karşılaştırılması Şekil 2.9’da verilmiştir.



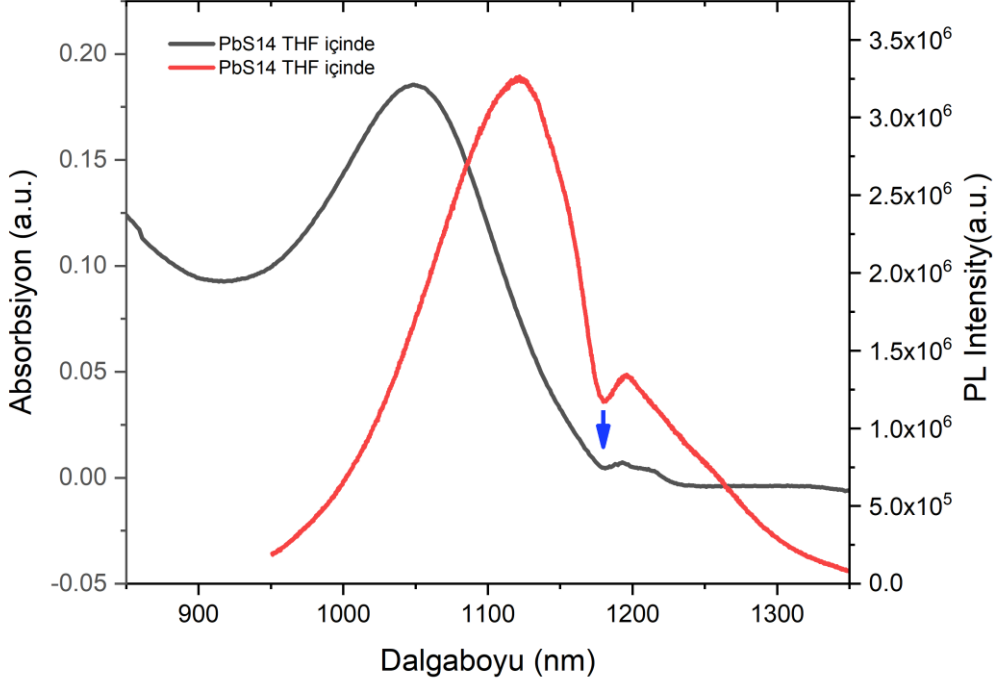
Şekil 2.9 PBS14 için klorobenzen için absorpsiyon ve emisyon karşılaştırılması

Şekil 2.9’da absorpsiyon ve emisyon karşılaştırıldığında 1134 ve 1201 nm deki tuzak seviyeleri örtüşmektedir. Kloroform ve klorobenzen polariteleri indeksleri sırasıyla 4.3 ve 2.7 dir. Polarite indeksi ve dipol moment karşılaştırılması yapılması için THF, hekzan ve toluen çözümlerinin içinde bu ölçümler alınmıştır. Tabloda çözümler için polarity indeksi (Schirmer, 1990) ve dipol momentleri (Lide, 2004) verilmiştir.

Tablo 2.1 Bazı çözümler için polarity indeks ve dipol momentleri.

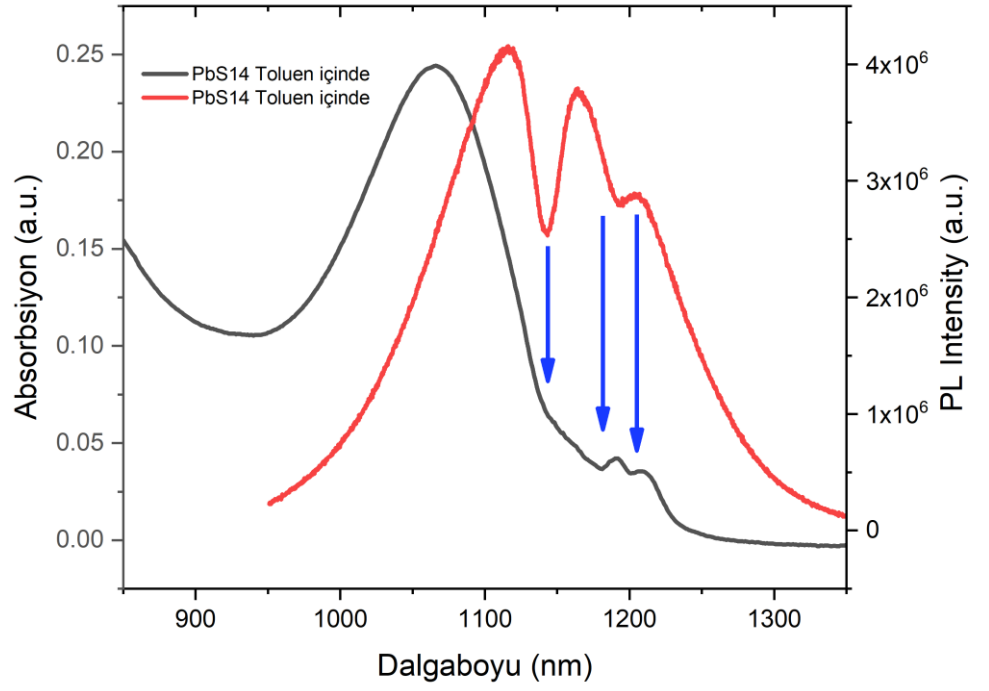
Çözgen	Polarity İndeks	Dipol moment
Kloroform	4.3	1.04
Klorobenzen	2.7	1.69
Toluen	2.3	0.37
Hekzan	0	0
THF	4.2	1.75

THF çözümleri için dipol moment 1.75, polarite indeksi ise 4.2 dir. Şekil 2.10’da PbS14 için THF emisyon ve absorpsiyon grafiği verilmiştir.

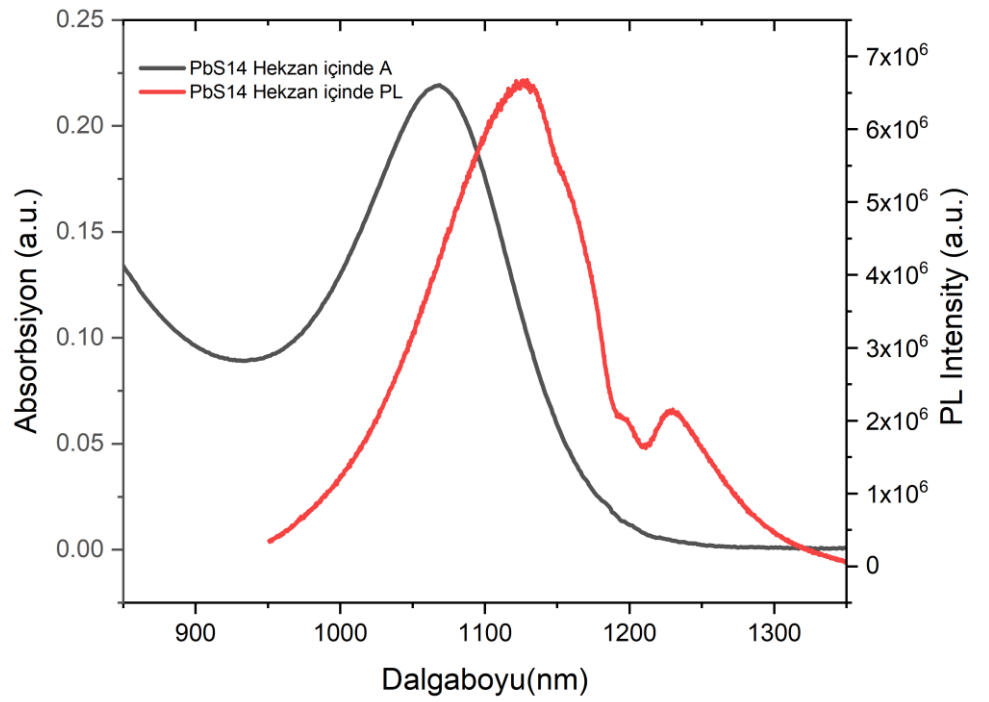


Şekil 2.10 PBS14 için THF için absorpsiyon ve emisyon karşılaştırılması

THF içinde PBS14 yüzey tuzakları emisyonu diğer çözümlere kıyasla daha azdır. Fakat 1179 nm dalga boyundan sonra omuz şeklinde emisyonu görülmektedir. Kloroform ve THF yakın polarite indekslerine sahipken, farklı büyüklüklerde dipol momentlerine sahiptir. Toluene ve hekzan içinde PbS14 emisyon ve absorpsiyon karşılaştırma grafikleri Şekil 2.11 ve 2.12’de verilmiştir. Toluene ve hekzan için polarite indeksleri ve dipol momentleri sırasıyla 2.3, 0.37, 0 ve 0 dir. Toluene içinde tuzak yüzey emisyonları 1143 ve 1194 nm dalga boyunda, hekzan için ise 1190 ve 1212 nm dalga boyunda üç farklı emisyon görülmektedir.

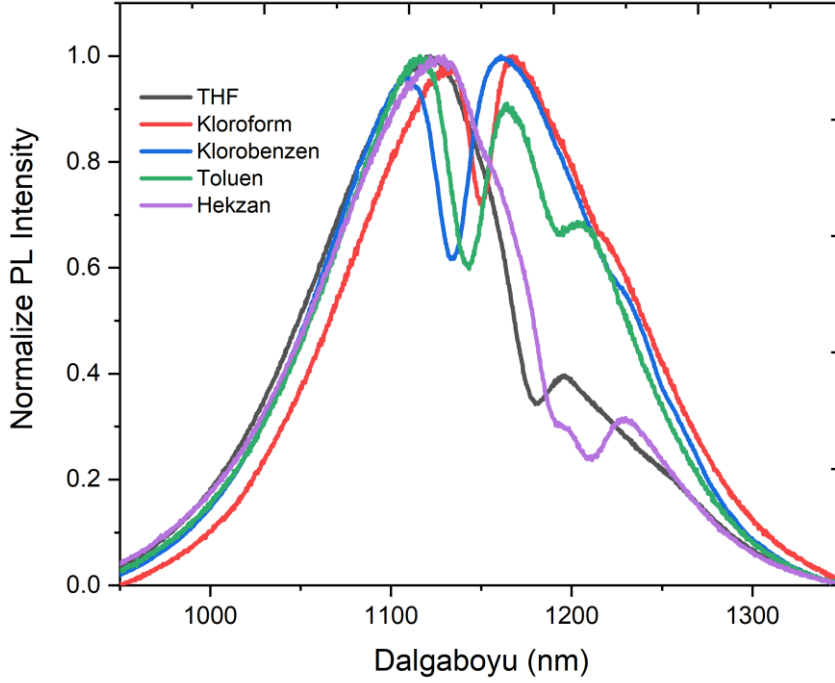


Şekil 2.11 PBS14 için toluen içinde absorpsiyon ve emisyon karşılaştırılması.



Şekil 2.12 PBS14 için hekzan içinde absorpsiyon ve emisyon karşılaştırılması.

PbS kuantum noktalarında görülen bu tip floresans emisyonları literatüre göre yüzey tuzaklarından kaynaklanmaktadır (Hwang, 2015). Bu tuzakların oluşma sebebi dangling bağları yada pasifleşmemiş yüzey atomlarından kaynaklanır (Hwang et al., 2015). Bu ölçümler floresans cihaz hatası olmadığını açık ve net bir şekilde göstermektedir. Şekil 2.13’de 650 nm’de uyarılmış, THF, kloroform, klorobenzen, toluen, hekzan içinde PbS14 kuantum noktasının emisyon davranışları görülmektedir.



Şekil 2.13 Farklı çözümler içinde PbS14 kuantum noktasının emisyonundaki değişimler.

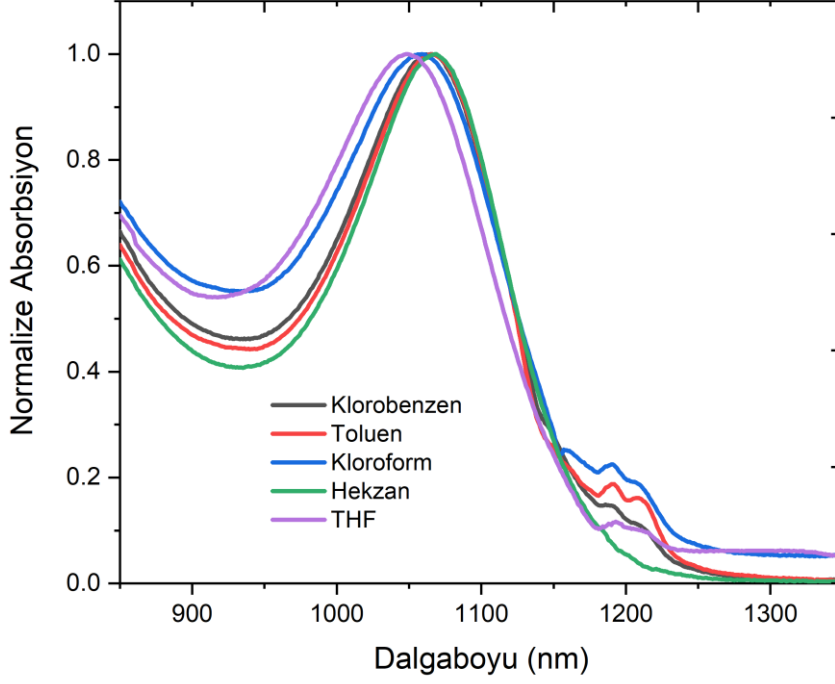
Şekil 2.13’de görüldüğü gibi her bir çözümlerde, emisyon yüzey tuzaklarına bağlı olarak değişmektedir. Bu değişim floresans ömür süresini etkileyecektir. Bu floresans ömür ölçüm ve fit grafikleri Ek 2’de verilmiştir (Kullanılan lazerin dalga boyu 654 nm’dir). Tablo 2.2’de PbS14 adlı kuantum noktasının farklı çözümler içinde floresans ömür ölçüm sonuçları verilmiştir.

Tablo 2.2 PBS 14 için floresans ömürlerinin ölçüm sonuçları.

	Kloroform	Klorobenzen	THF	Hekzan	Toluen
Floresans Ömürü (ns)	2537	2239	1700	1869	2290

Tablo 2.2’de verilen PbS14 için floresans ömürleri 3 mL hacmi, 1 cm genişliği olan kuvars kuvvet içine sırasıyla 3 mL hekzan, 3 mL kloroform, 3 mL klorobenzen, 3 mL THF, 3 mL tolüen ile doldurularak, daha önceden 1 mL’inde 50 mg PbS14 çözeltisinden 50 µl eklenerek ölçümler alınmıştır. Floresans ömürleri, 1175 nm dalga boyundan önce garip davranış sergileyen PL ölçümleri (Kloroform, klorobenzen ve tolüen çözgenleri içinde) ile 1175 nm dalga boyu üstünde garip davranış gösteren PL ölçümlerine göre (Hekzan, tolüen ve THF) sıralayabiliriz. Hekzan ve THF PL ölçümleri yaklaşık olarak 1200 nm’de tuzaklardan kaynaklı PL sinyalleri göstermektedir. Hekzan ve THF çözgenleri içinde PbS14 kuantum noktası için floresans ömürleri daha kısa çıkarken, 1100 nm ve 1175 nm arasında tuzaklardan kaynaklı PL sinyalleri gösteren PbS14 kloroform ve klorobenzen içinde floresans ömürleri artmaktadır. 1100 nm ile 1300 nm dalga boyunda tuzaklardan kaynaklı PL sinyalleri PbS14 için tolüen çözgeninde görülmektedir. 1200 nm dalga boyunda tuzaklardan kaynaklı PL sinyali floresans ömürlerini düşürmektedir. Buna karşın 1175 nm dalga boyunda tuzaklardan kaynaklı PL sinyali gösteren çözgenler içinde floresans ömürleri daha yüksektir.

Farklı çözgen içinde, PbS14 kuantum noktasının absorpsiyon grafiklerinde bu yüzey tuzakları görülmektedir. Şekil 2.14’de absorpsiyondaki bu tuzaklar görülmektedir. Ek 3’de farklı çözgenler için farklı slit aralıklarında floresans grafikleri verilmiştir.

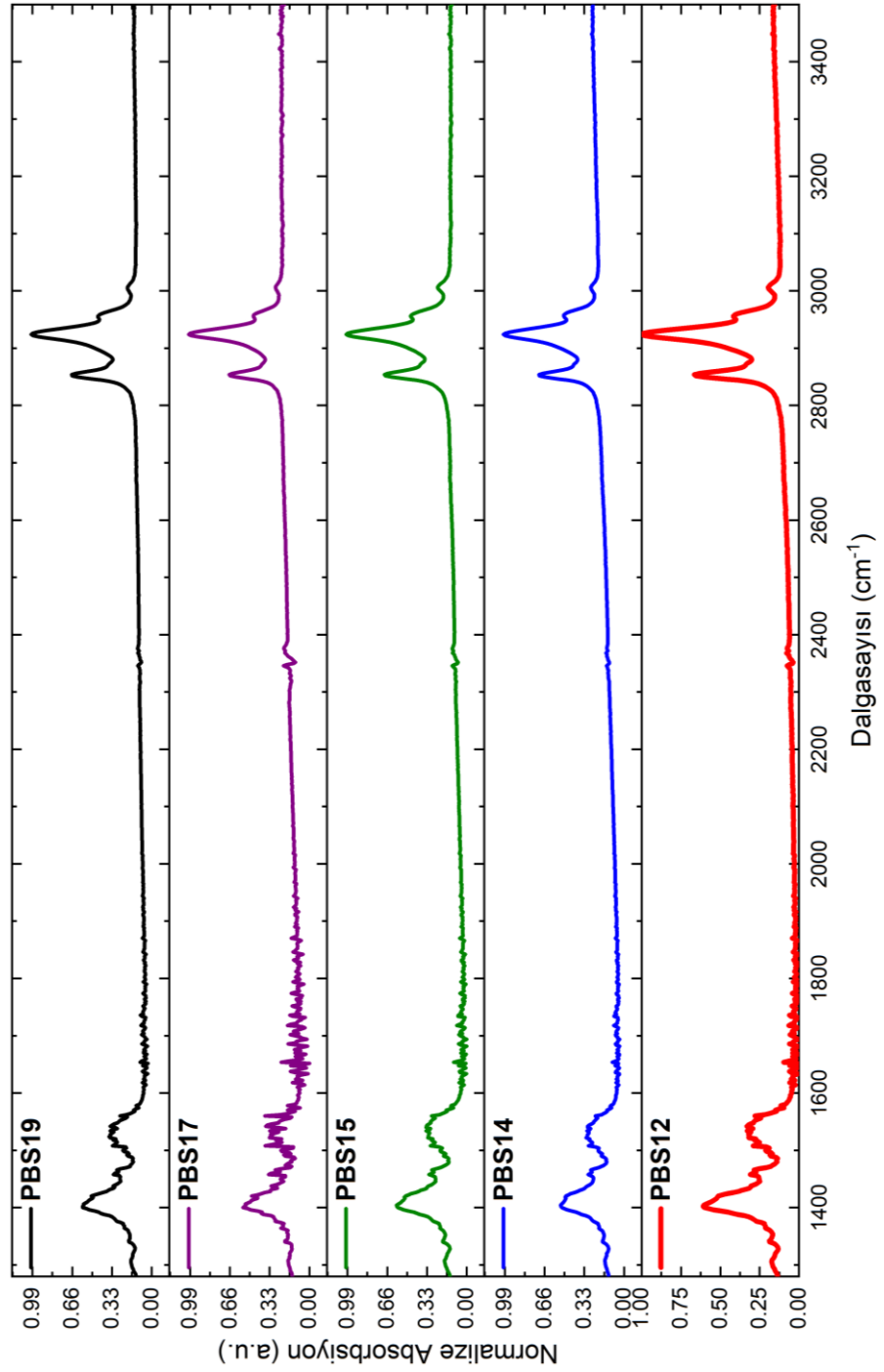


Şekil 2.14 PbS14 için UV-Vis-NIR Absorbsiyonda 1150 nm'den sonra görülen anormal davranış.

PbS14 adlı kuantum noktasının hekzan içinde konsantrasyona bağlı absorpsiyon ve floresans grafikleri Ek 9'da verilmiştir. Bu ölçüm 3 mL hekzan kuvars kuvvete eklendikten sonra, 1 mL hekzan içinde 30 mg PbS14 kuantum noktası çözeltisinden 5 μ l artırılarak alınmıştır. Garip floresans, konsantrasyon değişimine göre kaybolmamaktadır.

2.5 Farklı Boyutlarda Sentezlenen Kuantum Noktalarının FTIR Çalışmaları

Sentezlenen kuantum noktaların Perkin-Elmer FT-IR cihazı ile ölçümleri ZnSe kristal üzerine farklı boyutlardaki kuantum noktası damlatıldıktan sonra, hekzan çözgenin oda koşullarında uçması ve kuruması beklendi. Her bir ölçümden önce sadece ZnSe kristalin boş FTIR ölçümü alındı. Şekil 2.15'de PbS kuantum noktaların FTIR ölçümleri görülmektedir.



Şekil 2.15 Pb12, PbS14, PbS15, PbS17 ve PbS19 için FTIR ölçüm sonuçlarının grafiği.

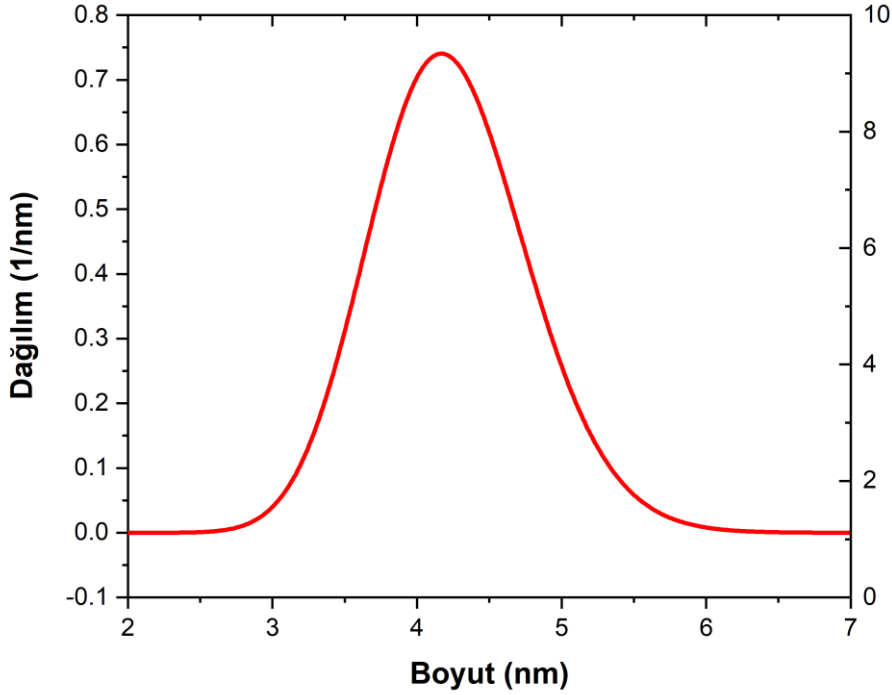
Şekil 2.15’de 3000 cm^{-1} C-H bağı, 2900 cm^{-1} de ise C-H₂ bağı ve 2800 cm^{-1} ile 2900 cm^{-1} de C-H₃ (stretch) bağı sorumludur. 1300 ve 1600 cm^{-1} arasındaki FTIR pikleri ise C-O bağı 1400 cm^{-1} , C-H bağı 1460 cm^{-1} den dolayı çıkmaktadır (Zhang et al., 2013). 1540 cm^{-1} da çıkan pikten karboksilik grubu sorumludur (Lu and Miller, 2002).

3 ÖLÇÜMLER VE BULGULAR

Bu tezde PbS14 kuantum noktası kullanılarak ince film çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar bu bölümde incelenecektir.

3.1 PbS14 Kuantum Noktasının Boyutunun Tespit Edilmesi

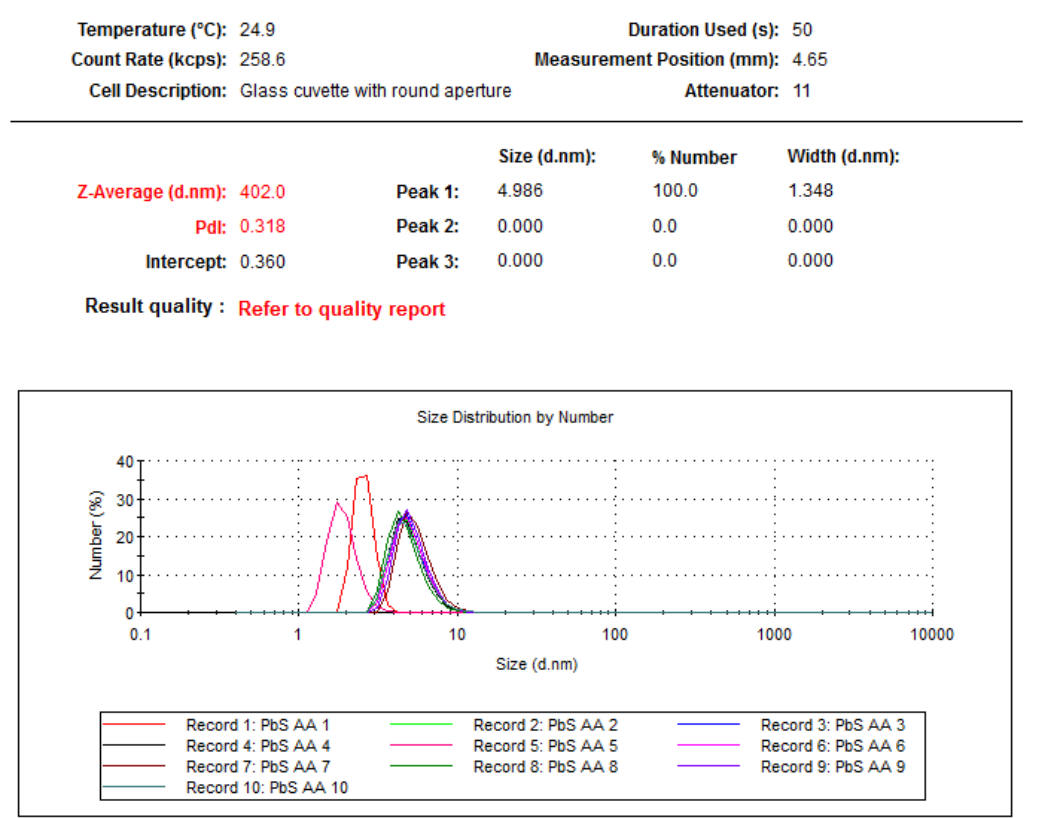
PbS14 adlı kuantum noktasının ile ince film çalışmaları yapmadan önce boyutunun Rigaku Ultima IV ile XRD SAXS ve DLS ile boyutu tespit edildi. Şekil 3.1'de XRD SAXS ölçümü görülmektedir. SAXS adından anlaşıldığı üzere küçük açılı X-ışını saçılması olarak çevrilebilir. Örnek üzerine düşen X-ışını vektöründen saçılma vektörünün detektör tarafından tespit edilmesi kavramlarıyla çalışır. Daha geniş açılarda WAXS ölçümleri yapılabilmektedir.



Şekil 3.1 PBS14 adlı kuantum noktasının XRD-SAXS ölçümü.

Rigaku Ultimate IV ile alınan bu ölçüme göre PbS14 adlı PbS kuantum noktasının boyutu yaklaşık olarak 4.2 nm olarak ölçülmüştür. İkinci fit değerinde PbS14 için yaklaşık olarak 4.7 nm olarak ölçülmüştür. Ek 4'de fit grafikleri verilmiştir. DLS, üzerine lazer ışığı düşürülen, sıvı içindeki parçacıkların

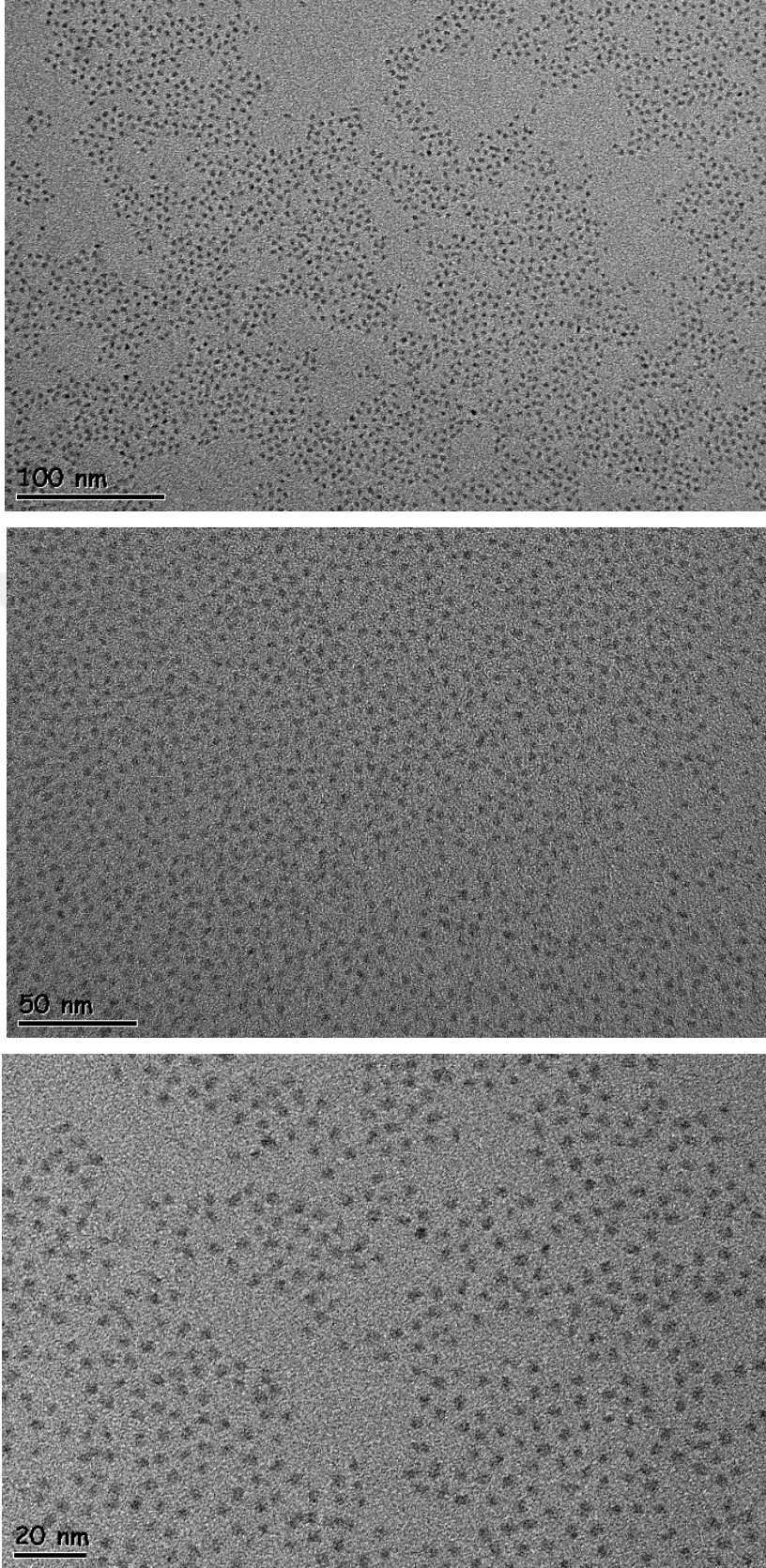
hareketine göre detektör tarafından değişen ışık şiddetlerin tespit edilmesi ilkesine dayanarak çalışır. DLS ile alınan ölçümlerde ise PbS14 adlı kuantum noktasının boyutu yaklaşık olarak 4.98 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 3.2’de DLS ölçümleri görülmektedir. DLS ölçümleri Zetasizer Nano-ZS ile alınmıştır. DLS ölçümleri ve XRD SAXS ölçümleri arasında yaklaşık olarak 0.2 nm fark bulunmaktadır.



Şekil 3.2 PBS14 adlı kuantum noktasının DLS ölçümü.

3.2 PBS14 için Geçirimli Elektron Mikroskobu

ODTÜ merkezi laboratuvarında bulunan JEL 2100F 200kV adlı GEM (TEM) cihazı PbS14 adlı kuantum noktasının görüntüleri alınmıştır. Şekil 3.3’de 100 nm, 50 nm ve 20 nm için TEM ölçüm sonuçları görülmektedir.

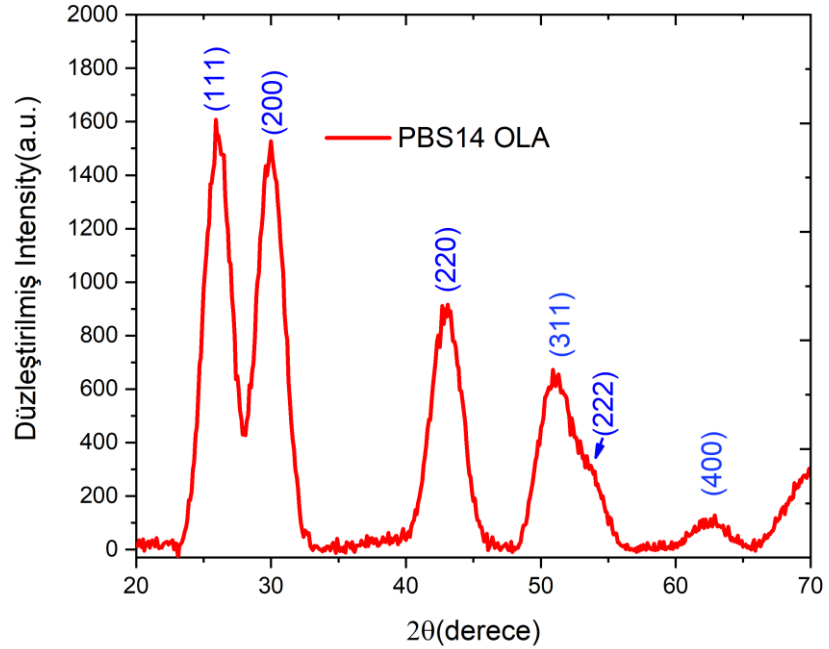


Şekil 3.3 PBS14 nolu kuantum noktasının 100 nm, 50 nm ve 20 nm skalalarına göre görüntüleri.

Şekil 3.3’de anlaşıldığı gibi kuantum noktaları homojen (monodisperse) bir büyüklüğe sahip ve PbS14 kuantum noktası güneş hücresi yapılması için uygun durmaktadır.

3.3 PbS14 için XRD ölçümü

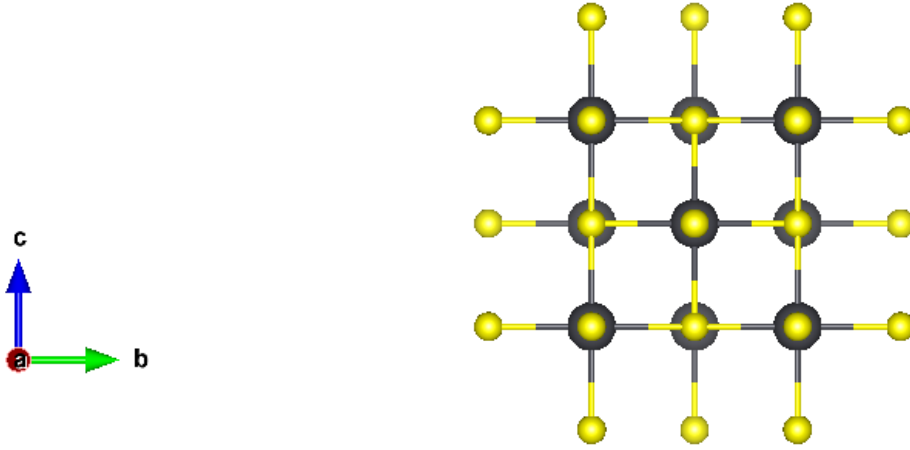
Bu çalışmada PbS14 kuantum noktasının XRD ölçümleri yapıldı. IRON KİMYA dan temin edilen PbO yüzde 99 saflıkta olduğu bilinmektedir. Bu çalışma PbS kuantum noktasının, EDX ölçümlerine göre içinde saf kükürt ve kuşundan oluştuğu bilinmektedir. Şekil 3.4’de düzleştirilmiş PbS kuantum noktasının (PbS14) XRD grafiği verilmiştir.



Şekil 3.4 PBS14 kuantum noktası için XRD grafiği.

Şekil 3.4’ de mavi yazıyla gösterilen miller indisleridir. XRD ölçümü kuartz cam üzerine PbS14 kuantum noktası döküldükten sonra hekzanın uçması beklendi. Bundan sonra XRD ince film ayarı üstünden bu ölçüm alındı. PbS14 piklerin indisleri literatür ile uyumludur (Qiao et al., 2017).

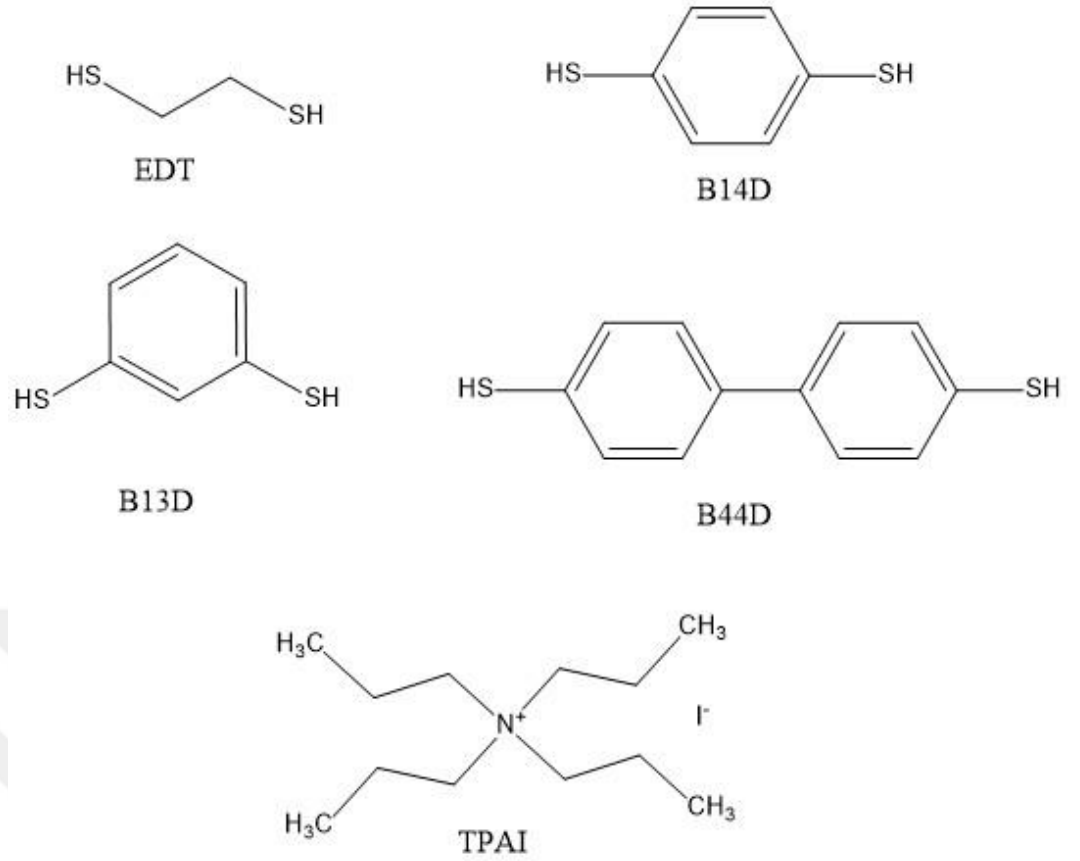
Şekil 3.4’de XRD ölçümü PbS literatürde tanımlanan “rock salt” kristal yapısına uyumludur (COD ID-5000087). Şekil 3.5’de bu kristal yapısının 3 boyutlu görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.5 PbS “rock salt” kristal yapısının üç boyutlu gösterimi (Noda et al., 1987). Sarı ile gösterilen kükürt atomları, siyah ile gösterilenler ise kuşun atomlarıdır. Oklar (a, b, c) üç boyutlu gösterimi temsil etmektedir.

3.4 PBS14 İçin Nanokompozit (Ligand Değişimi) Yapımı

Şekil 3.6’de PbS14 kuantum noktasını yüzey değişimi için kullanılan organik moleküller verilmiştir.



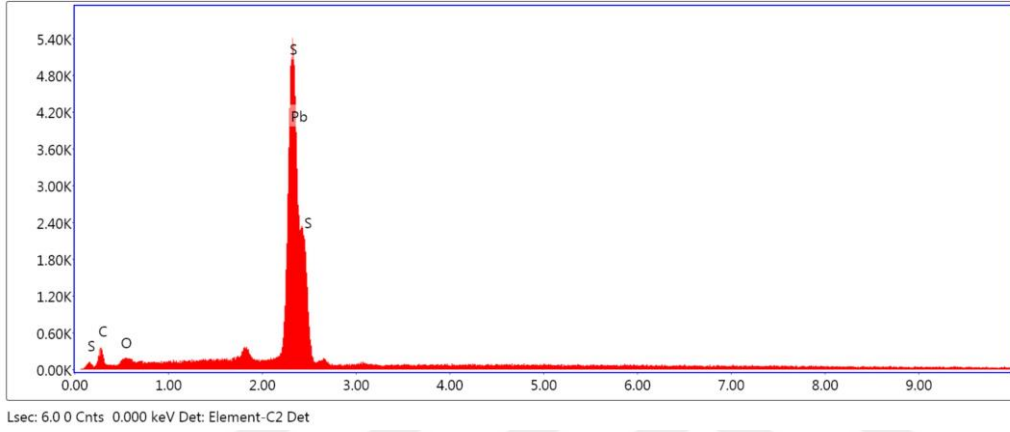
Şekil 3.6 PBS14 kuantum noktasının yüzey değişiminde kullanılan moleküller.

Tüm kükürt içeren moleküller Sigma Aldrich firmasından satın alındı. TPAI ise Fluka firmasından satın alınmıştır. İnce filmde yüzey modifiyesi için ilk önce PBS14 kuantum noktası 2500 rpm’de, 25 saniye süreyle dönü kaplama ile kaplandı. Sonra yüzey modifiyesi için çözeltiler hazırlandı. Kükürtlü moleküller 50 mL asetonitril içinde 10 mg (EDT ve B13D sıvı oldukları için 10 µl) olarak hazırlandı. TPAI ise 50 mL metanol içinde 1 gram eklenerek çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler uygun boyutlarda beher içine konup, kaplanan filmler kükürtlü çözeltilerde 10 saniye, TPAI için ise 30 saniye bekletildi (Cao et al., 2016). Yıkama işlemi olarak temiz asetonitril içine, ligand değişimi yapılan ince filmler üç kere daldırılıp çıkartıldı ve son olarak dönü kaplama kullanılarak 25 saniye süre ile döndürülüp kurutma işlemi gerçekleştirildi (Lu et al., 2018).

3.5 PBS14 İçin EDX Çalışmaları

Enerji yayımlı X-ışını analizi (EDX) için kükürtlü moleküller asetonitril içinde, TPAI ise metanol içinde çözüldükten sonra her bir çözeltinin içine 20mg

PbS14 eklendi. Sonra yüzeyi kükürtlü ve iyotlu molekül tarafından modifiye olması için kuantum noktalarının çökmesi beklenildi. Sonra dikkatli bir şekilde çözgenler döküldü. Yıkama işlemi gerçekleştirildikten sonra elde kalan, yüzeyi kükürt ve iyot ile modifiye olan PbS14 kuantum noktaları vakum altında kurutuldu. Bu şekilde toz halinde EDX ölçümleri Katip Çelebi Üniversitesinde Carl Zeiss 300VP SEM cihazı ile ölçümler alındı. Şekil 3.7’de PbS14 ve EDT nanokompoziti için EDX ölçümü görülmektedir.



Şekil 3.7 PBS14 ve EDT için EDX

Tablo 3.1’de ise PbS14 ve EDT için elementlerin bulunduğu ve yüzdelik miktarları verilmiştir.

Tablo 3.1 PBS14 ve EDT için EDX verileri

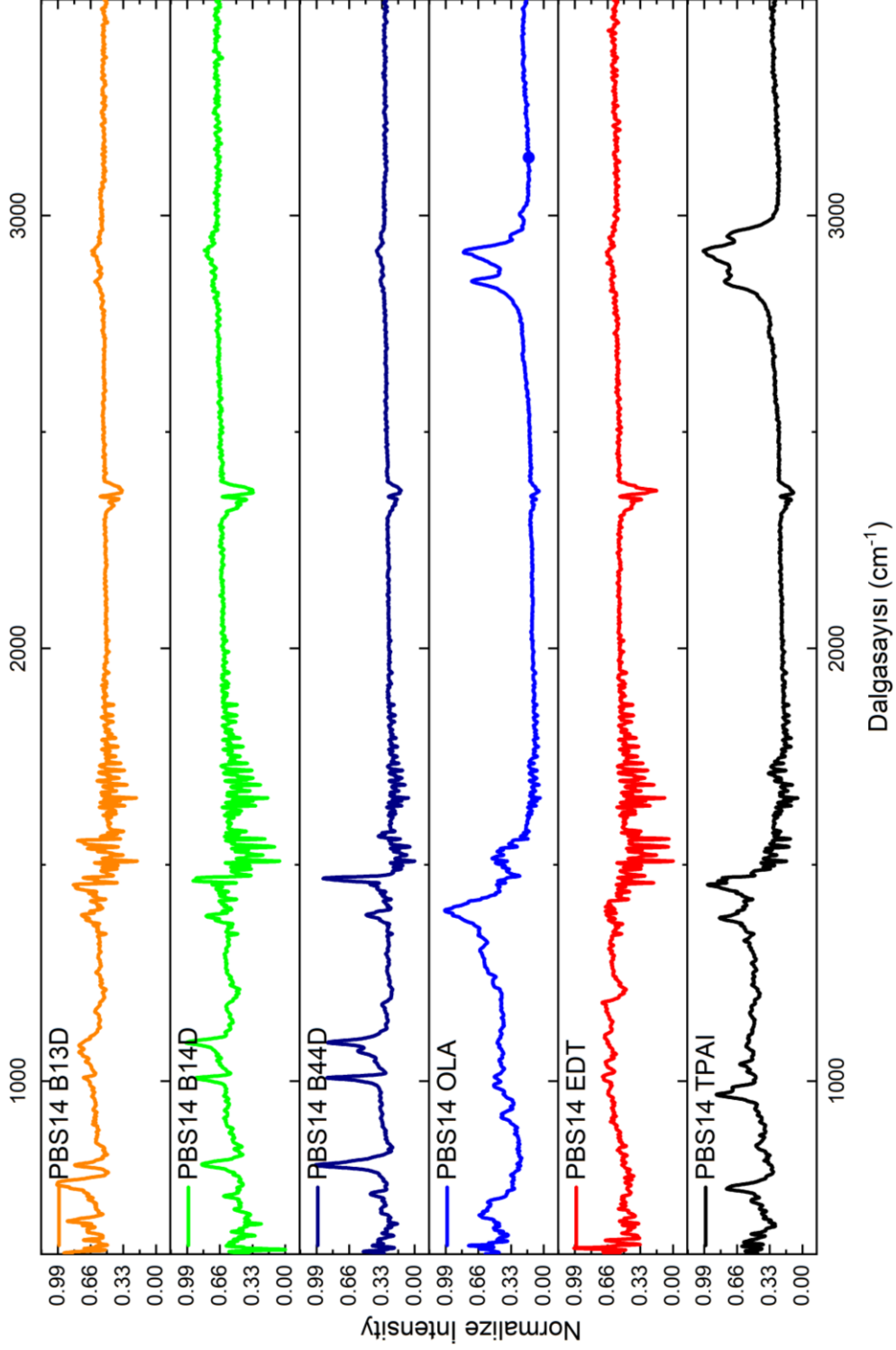
Element	% Ağırlık	% Atomik
C	4.34	25.22
O	0.67	2.91
S	21.62	47.12
Pb	73.38	24.75

Yukarıdaki verilere göre yüzey OLA dan EDT değişimi gerçekleşmiştir. Diğer moleküler için yüzey değişimlerinin EDX ölçüm sonuçları Ek 5’de verilmiştir.

3.6 PBS14 Ligand Değişimi İçin FTIR alışmaları

EDX lümü alınan, aynı numuneler kullanılarak ATR lümleri alınmıştır. Şekil 3.8’de yüzeyi EDT, B13D, B14D, B44D ve TPAI ile kaplandığın ispatı olarak görebiliriz. OLA’nın PbS14 kuantum noktası yüzeyden uzaklaştığını FTIR sonuçlarında 3000 cm^{-1} dalga sayısına (frekans) bakıldığında artık OLA piklerinin kaybolduğu görölmektedir.



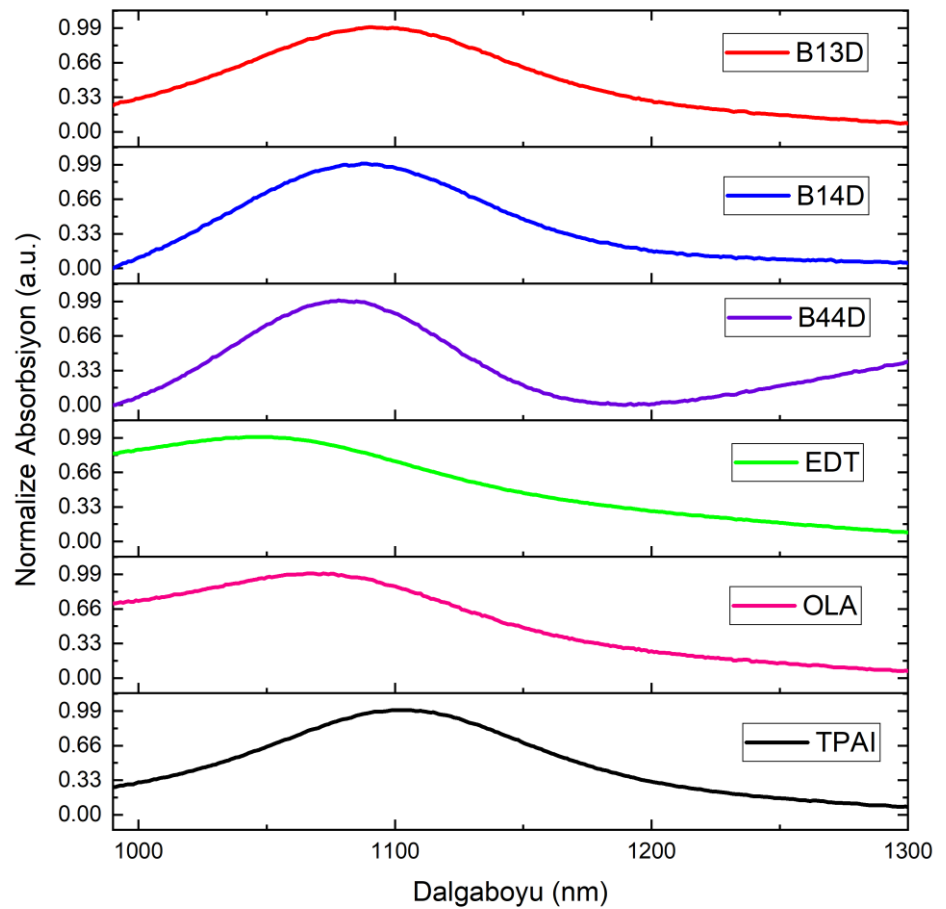


Şekil 3.8 PBS14 OLA dan EDT, B13D, B14D, B44D, TPAI yüzey değişiminin FTIR grafikleri.

3.7 İnce Filmler İçin Absorbsiyon ve Floresans Çalışmaları

Bu çalışmada 2500 rpm'de dönü kaplama ile cam yüzeyine kaplanan kuantum noktası ve yüzey modifiyesi yapılan ince filmler için UV-Vis-NIR absorbsiyon

grafığı Şekil 3.9’da verilmiştir. Bu absorpsiyon grafiklerinde PbS14+OLA’ya göre PbS14+EDT maviye kayarken (blueshift) diğerlerinin PbS14+TPAI, PbS14+B13D, PbS14+B14D ve PbS14+B44D kuantum noktalarının absorpsiyonları kırmızıya (redshift) kaymaktadır. Buna göre PbS14+TPAI band boşluğunun küçüldüğü, PbS14+EDT ise band boşluğunun büyüdüğü görülmektedir. Literatüre göre PbS14+TPAI yani kuantum noktası yüzeyin iyodür ile kaplanması kuantum noktasını n-tipi yarıiletken gibi davranmasına neden olur (Carey et al., 2015). PbS14+EDT’nin PbS14+TPAI’e göre daha yüksek band boşluğunun olması PbS14+EDT kuantum noktasının p-tipi yarıiletken gibi davrandığını söyleyebiliriz. PbS14+B13D, PbS14+B14D ve PbS14+B44D kuantum noktalarının eksiton sinyalleri, PbS14+TPAI kuantum noktasının eksiton sinyalinin gerisindedir. Buna göre PbS14+TPAI’ye göre diğer yüzeyleri modifiye edilmiş kuantum noktalara göre p-tipi yarıiletken gibi davrandığı sonucunu çıkarabiliriz.



Şekil 3.9 İnce filmler için UV-Vis-NIR grafığı

Aynı örneklerin PL spektrumları Şekil 3.10'da görülmekte ve PBS14+EDT, PBS14+B13D, PBS14+B14D, PBS14+B44D, PBS14+OLA ve PBS14+TPAI için floresans ömürleri Tablo 3.2'de verilmiştir. Floresans ömür grafiklerini Edinburgh Advanced FAST Software ile yapıldı. Uyarılmada kullanılan lazerin dalga boyu 654 nm'dir.

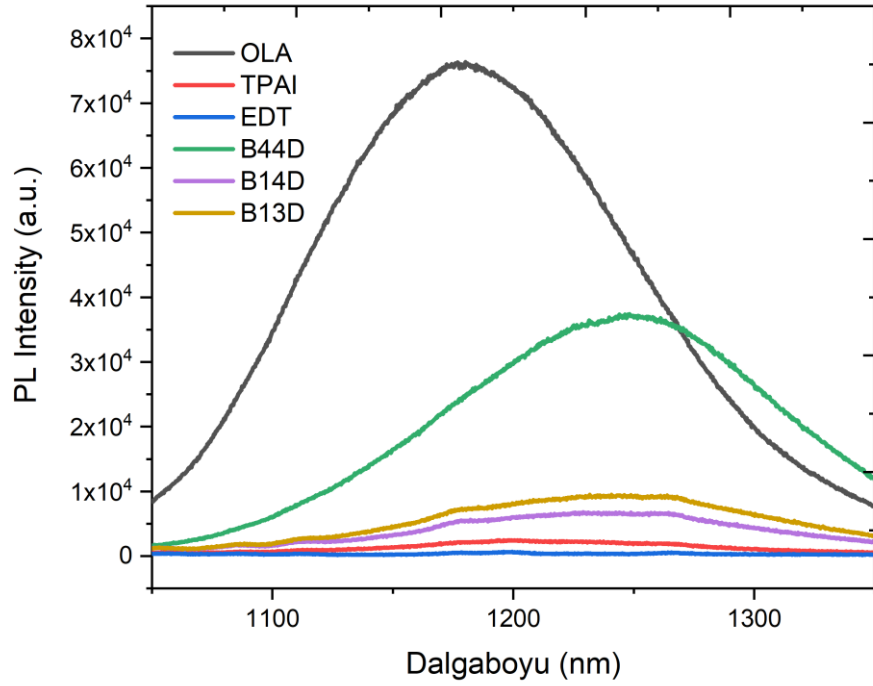
Tablo 3.2 PbS kuantum noktası, ince filmleri için Floresans ömür

Madde	EDT	B13D	B14D	B44D	TPAI	OLA
Ömür(ns)	18	43	30	59	94	209

İnce filmlerin floresans ömür grafikleri sırasıyla Ek 7'de verilmiştir. Bu floresans ömürleri PbS14+EDT, PbS14+B13D, PbS14+B14D ve PbS14+B44D kuantum noktalarının floresans spektrumlarıyla örtüşmektedir.

Yüzeyi oleik asit kaplı PbS14 kuantum noktasının floresans ömrünün, yüzeyi EDT, B13D, B14D, B44D ve TPAI kaplı kuantum noktalarına göre daha fazla floresans ömrüne sahiptir. Bunun olası nedeni, oleik asit diğer moleküllere göre daha uzun olması ve yüzeyi oleik asit kaplı bir diğer kuantum noktasıyla yük transferini (charge transfer) önlemesi olduğunu söyleyebiliriz (Xu et al., 2015). Buna karşın molekül uzunluğu kısa olan EDT, B13D, B14D, B44D ve TPAI ile oluşturulan kuantum noktalarında ışısız rekombinasyon (non-radiative) yollarının var olduğunu söyleyebiliriz.

PbS14+TPAI floresans spektrumu PbS14+B14D ile PbS14+EDT spektrumu arasındadır. Buna rağmen floresans ömür 94 ns çıkmaktadır. Bunun olası nedeni PbS14 yüzeyini saran OLA yerine TPAI değişimi, PbS14+EDT, PbS14+B13D, PbS14+B14D, PbS14+B44D kuantum noktalarına göre, ışısız rekombinasyon kısa yollarının iyodür anyonu tarafından kapatılmasıdır (Raissi et al., 2017).



Şekil 3.10 PbS14+EDT, PbS14+B13D, PbS14+B14D, PbS14+B44D ve PbS14+TPAI ince filmlerin PL emisyon spektrumları

Şekil 3.10’da görülen PL spektrumlarında PbS14+OLA ve PbS14+B44D emisyonlarından bahsetmek mümkünken, PbS14+EDT, PbS14+B14D, PbS14+B13D ve PbS14+TPAI kuantum noktalarıyla oluşturulan ince filmleri için PL şiddetleri düşmektedir. Kuantum noktası yüzeyindeki oleik asit uzunluğu diğer EDT, B13D, B14D, B44D ve TPAI molekülerine göre fazladır. Molekül uzunluğu, yüzeyi modifiye edilmiş iki kuantum noktası arasındaki etkileşimi ve PL şiddetlerini etkileyecektir.

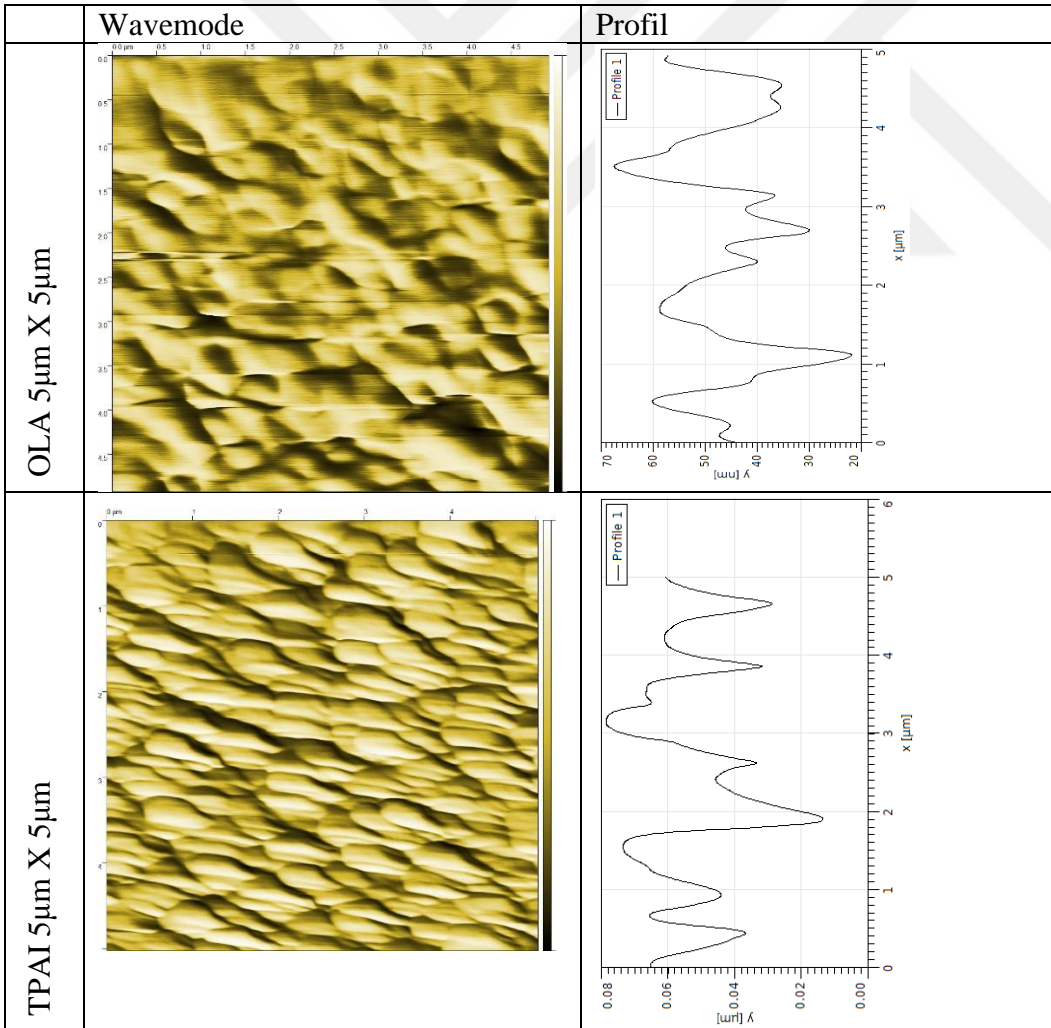
En az iki kuantum noktası arasındaki etkileşimlerden bir tanesi, eksiton ayrılma oranıdır (Xu et al., 2015). Kuantum noktası etrafını saran molekül uzunluğu değiştikçe eksiton ayrılma oranı değişmektedir. Şekil 3.10’da PbS14+EDT için eksiton ayrılma oranı en fazladır. PbS14+B44D ve PbS14+OLA için bu oran azalmaktadır.

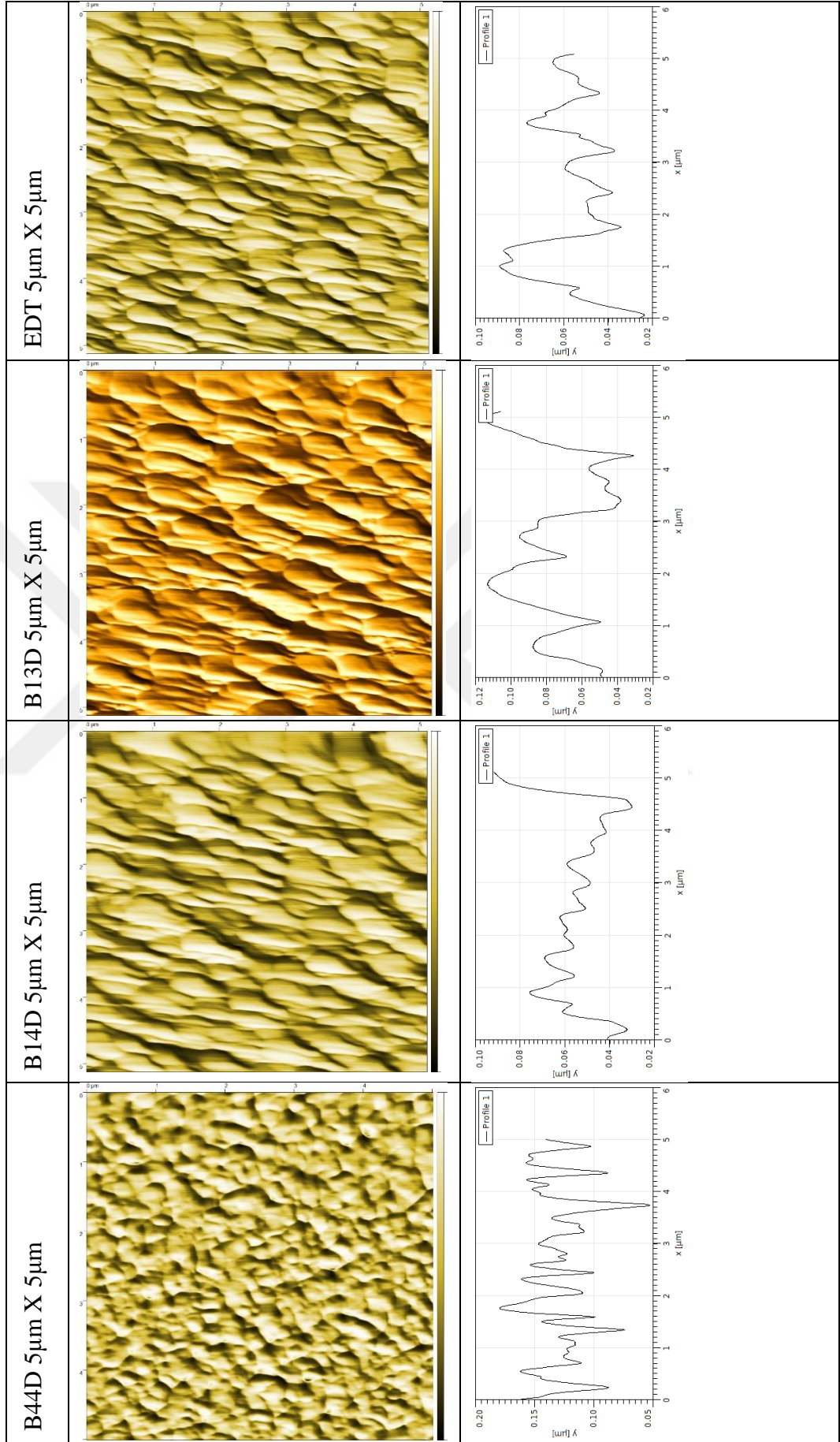
PbS14+B44D ve PbS14+OLA ince filmlerinin güneş hücresi yapmaya uygun olmadığı bu spektrumlarından da anlaşılabilir. PL spektrumlarını karşılaştırdığımızda bunu anlamaktayız. Çünkü PbS14+B44D ve PbS14+OLA ile yapılan güneş hücrelerinde eksiton ayrılmaları PbS14+EDT, PbS14+B13D, PbS14+B14D ve PbS14+TPAI’ye göre zorlaşacaktır.

3.8 İnce Filmler İçin Yüzey Çalışmaları

Bu çalışmada 2.5 cm^2 cam üzerine PBS14 adlı kuantum noktası kapladı. Kaplandıktan sonra yüzeydeki oleik asit, EDT, TPAI, B13D, B14D ve B44D molekülleri ile yer değiştirildi. Oluşturulan ince filmlerin yüzey analizi için Ambios Q-Scope AFM cihazı kullandı. Tablo 3.3’de yüzey şekilleri (Wavemode) ve profil ölçüleri verilmiştir. Profil ölçüleri Gwyddion açık kaynaklı kodlu program ile çizildi (Nečas and Klapetek, 2012). Ölçümler $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ boyutunda olup tüm profil çizgileri tam orta yerinden alınmıştır. Profil grafiklerinin daha büyük grafikleri Ek 8’de verilmiştir.

Tablo 3.3 PbS14+OLA/TPAI/EDT/B13D/B14D ve B44D için yüzey incelemeleri





Tablo 3.2’de PbS14+B44D ve PbS14+OLA yzeylerinin diğerlerine gore daha farklı olduğu gozlenmektedir. Bunun olası nedeni OLA ve B44D moleküllerinin diğer moleklere gore daha büyük olması olarak düşünülmesidir.



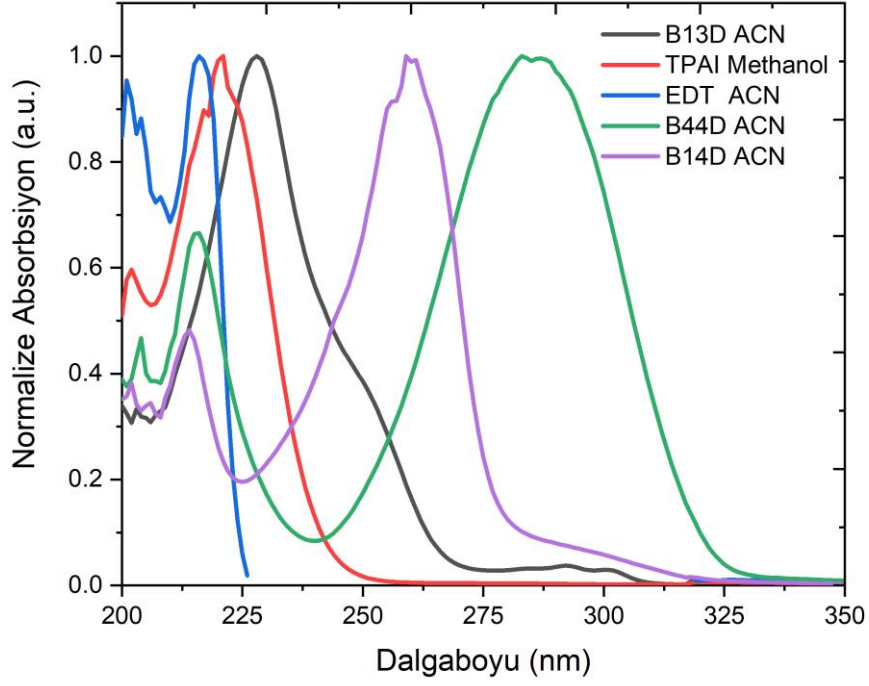
4 HESAPSAL BULGULAR

Bu çalışmada kükürt içeren molekülerin enerji seviyesi karşılaştırıldı. M06L (Zhao and Truhlar, 2006) ve B3LYP (Becke, 1993) fonksiyonelleri kullanılarak aynı baz kümesinde (aug-cc-pVDZ) EDT, B13D, B14D ve B44D molekülleri için karşılaştırılmalı hesaplar yapıldı. Optimize olmuş, negatif frekans içermeyen molekül koordinatları Ek 6'da verilmiştir. TPAI için iyot atomu çıkarılarak +1 yükünde M06L ve B3LYP fonksiyonellerinde aug-cc-pVDZ baz kümesinde, OLA için M06L ve B3LYP fonksiyonelleri kullanılarak 6-31++G(d,p) baz kümesinde optimizasyon ve frekans analizleri yapıldı. Yine aynı şekilde optimize olmuş molekül koordinatları negatif frekans içermiyor. Tablo 4.1'de M06L ve B3LYP için HOMO ve LUMO değerleri verilmiştir.

Tablo 4.1 Molekülerin Gaussian 09 programı yardımı ile HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin hesaplanması.

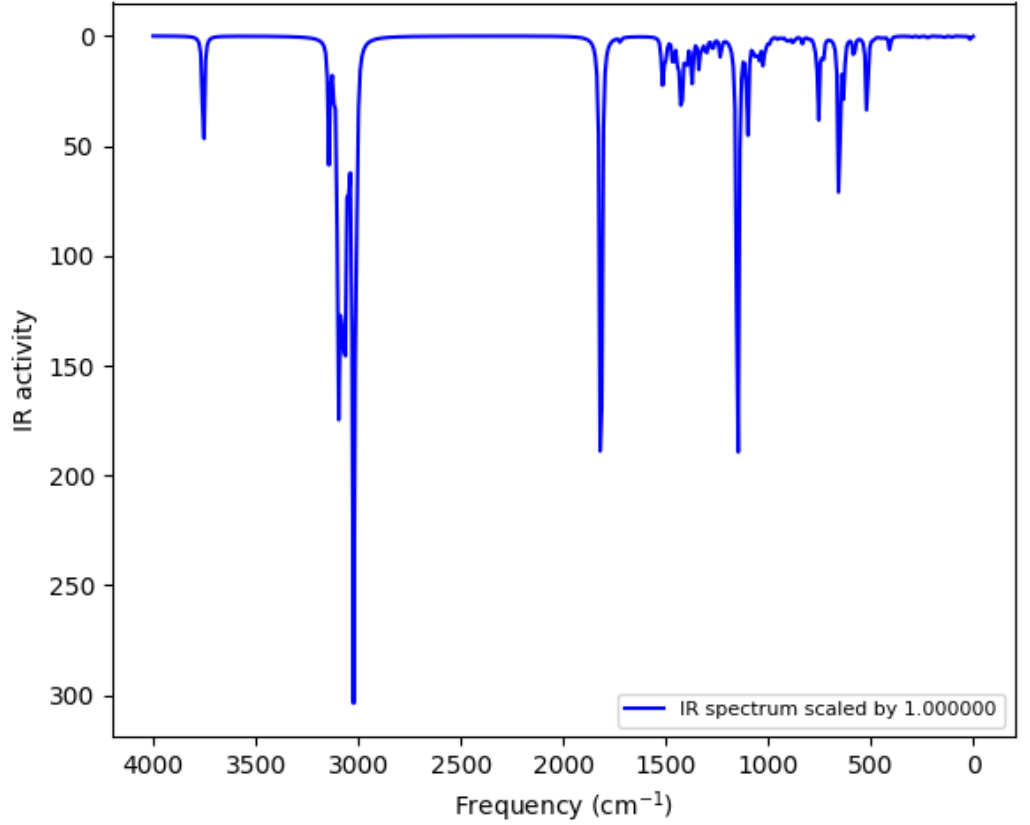
Molekül	B3LYP HOMO (eV)	B3LYP LUMO (eV)	M06L HOMO (eV)	M06L LUMO (eV)
EDT	-6.70	-0.75	-5.90	-0.82
B13D	-6.17	-0.88	-5.52	-1.30
B14D	-5.86	-0.95	-5.20	-1.38
B44D	-5.80	-1.31	-5.15	-1.76
TPA	-12.71	-3.51	-11.73	-3.37
OLA	-6.61	-0.37	-6.69	-0.70

Gaz fazında yapılan hesapların, deneysel absorpsiyon bant boşlukları ile karşılaştırıldığında B3LYP gaz fazındaki hesapların daha doğru sonuçlar verdiği Şekil 4.1'de absorpsiyon grafikleri ile karşılaştırılarak anlaşılabilir.



Şekil 4.1 EDT, B13D, B14D, B44D asetonitril, TPAI ise methanol içinde absorpsiyon ölçümleri yapılmıştır.

Hesapsal çalışmalardan elde edeceğimiz bir diğer sonuç ise IR spektrumudur. Şekil 4.2'de OLA için B3LYP/6-31++G(d,p) de hesaplanan IR spektrumunu görülmektedir.



Şekil 4.2 OLA için hesapsal IR spektrumu

OLA için şekil 4.2’de C-O 1815 ve 1423 cm^{-1} frekansında, CH₂ bağı ise 3118 ve 3142 cm^{-1} frekansında son olarak CH₃ bağı ise 3099 cm^{-1} frekansında pik göstermektedir. Bu değerler deneysel verilere yakın değerlerdir. IR spektrumu GaussSum programı kullanılarak hesapsal sonuçlardan elde edildi (Boyle, 2008). Diğer moleküler için hesapsal IR spektrumları Ek 6’da verilmiştir.

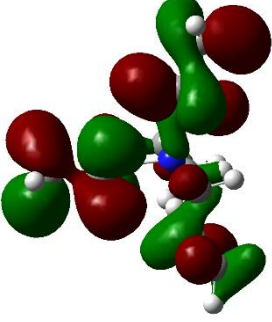
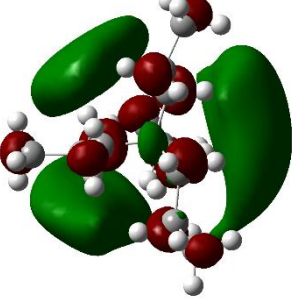
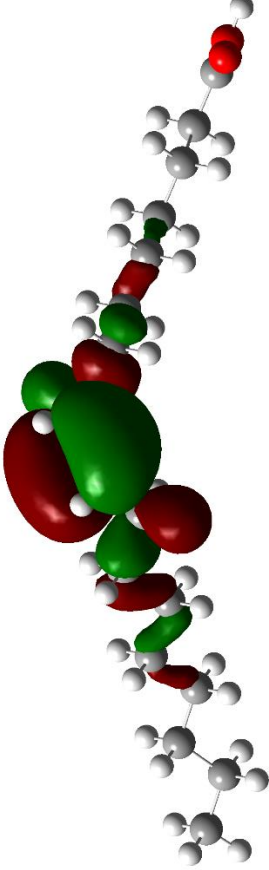
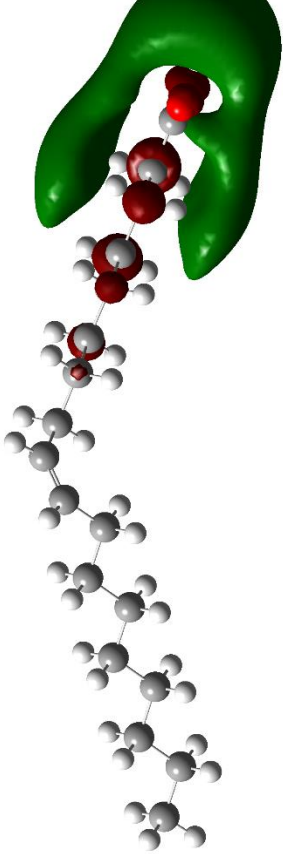
EDT, B13D, B14D, B44D için B3LYP foksiyoneline hesaplanan molekül orbitalleri yani en yüksek dolu molekül orbitali (HOMO) ve en düşük boş molekül orbitali (LUMO) Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2 EDT, B13D, B14D ve B44D molekülleri için B3LYP fonksiyonellerinde hesaplanan molekül orbital görünümleri.

	HOMO	LUMO
EDT		
B13D		
B14D		
B44D		

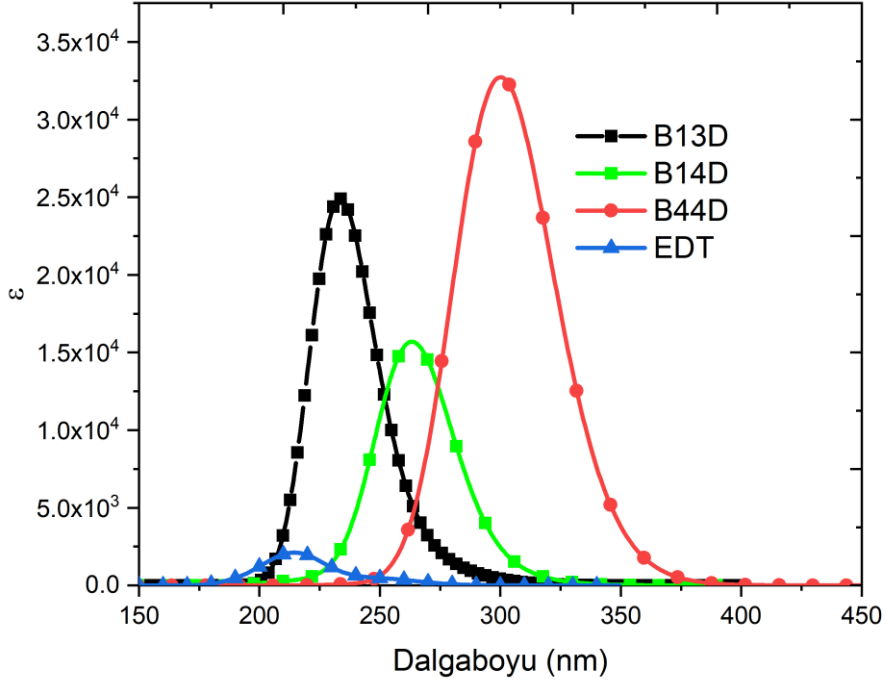
TPA⁺ ve OLA için optimize olmuş ve negatif frekans içermeyen hesaplar için molekül orbitallerin (MO) üç boyutlu görünümleri Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3 TPA ve OLA için 3 boyutlu MO

	HOMO	LUMO
TPA ⁺		
OLA		

4.1 TD-DFT ile Absorbsiyon Bulguları

TD-DFT yöntemi ile Gaussian 09 programı EDT, B13D, B14D ve B44D adlı moleküller için yardımıyla elektronik geçişler hesaplandı. EDT, B13D, B14D ve B44D molekülleri için B3LYP fonksiyoneli, baz kümesi ise aug-cc-pVDZ olacak şekilde elektronik geçişlerinden absorpsiyon grafikleri elde edildi. Şekil 4.3’de bu grafikler gösterilmiştir. Bu absorpsiyon grafikleri deneysel UV-Vis sonuçlarıyla gayet uyumludur.

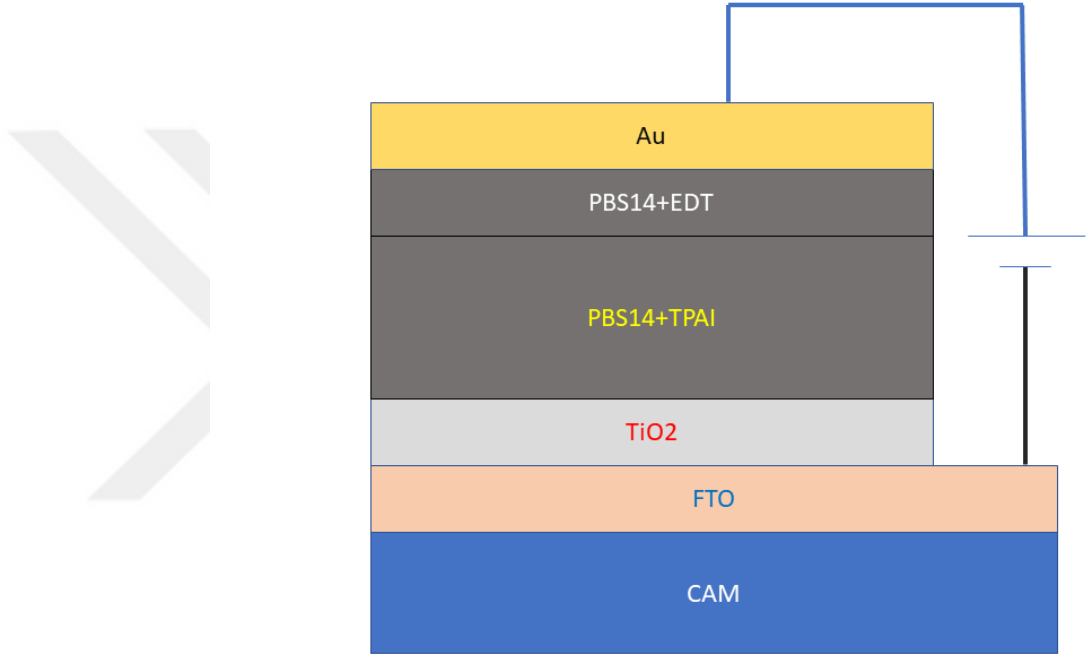


Şekil 4.3 EDT, B13D, B14D ve B44D için hesapsal absorpsiyon grafiği

Şekil 4.3'deki absorpsiyon grafikleri, osilatör kuvvet değerleri ve uyarılma enerjilerinin Gaussian dağılım fonksiyonuna uyarlanmasıyla hesaplanır.

5 GÜNEŞ HÜCRESİ TASARIMI VE YAPIMI İÇİN BULGULAR

Bu çalışmada FTO üzerine TiO₂ kaplandıktan sonra, üç katman PBS14+TPAI ve sırasıyla iki katman olarak PBS14+EDT, PBS14+B13D, PBS14+B14D ve PBS14+B44D kaplandıktan sonra termal metal buharlaştırıcı ile Au kapandı. Şekil 5.1’de cihaz şeması görülmektedir. Üretilen güneş hücrelerinin gerçek resimleri Ek 11’de verilmiştir.



Şekil 5.1 PBS14 ile tasarlanan güneş hücresinin basit şeması

5.1 FTO camların etch (dağlama) edilmesi

Güneş hücresi yapımı için FTO kaplı 2.5 cm² kare camların belli bölgesinden, iletken tabaka FTO’nun kaldırılması gerekiyor. Bu alan 0.5 cm x 2.5 cm dikdörtgendir. 1.5 cm x 2.5 cm olan dikdörtgen alan kapton (Polyimide) ile kaplandı, geri kalan, alan üstüne çinko tozu döküldü. Sonra suyla seyreltilmiş HCl asit çözeltisi çinko tozunun üstüne döküldü. Bu yöntem ile FTO yüzeyden kaldırılmış oldu.

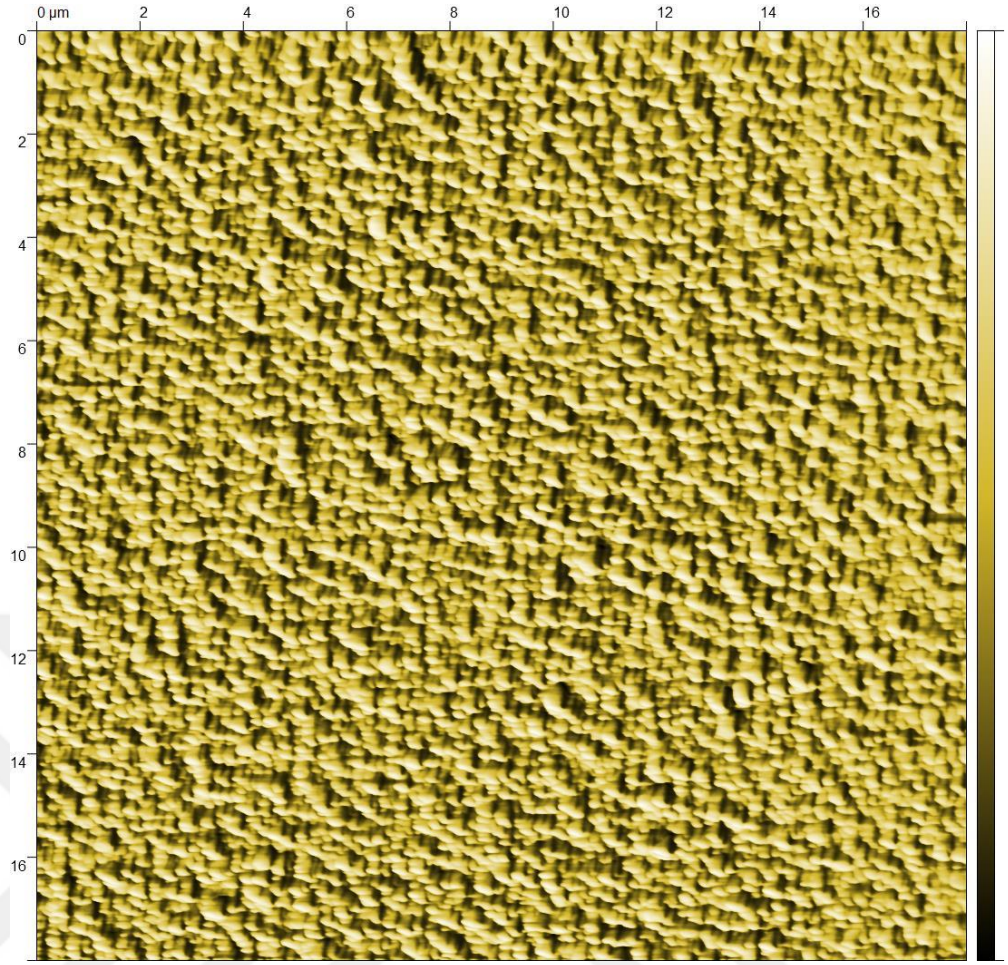
5.2 FTO camların yüzey temizliği

FTO kaplı 2.5 cm² kare camlar, saf su ile seyreltilmiş sıvı sabun çözeltisine, ucunda pamuk olan çubuklar batırılıp, FTO ve cam yüzeyleri silindi. Silinen FTO

kaplı camlar, saf su içeren behere konuldu. Sonra ultrasonik banyoda 15 dakika beklendi. Kaba temizliği yapılan FTO kaplı camlar, bir diğer aşama olan ultrasonik banyoda aseton içinde 15 dakika ve aynı örnekler 15 dakika 2-proponal ve son olarak oksijen plazmada 5 dakika tutulduktan sonra ince film kaplamak için uygun duruma geldiler. Oksijen plazmaya konulmadan önce camlar azot tabancası ile kurutuldu.

5.3 TiO₂ Tabakası

369 µL Ti-Isopropoxide 2.53 mL 2-proponal içine konuldu. Başka bir şişe içine 35µl HCl asit 2.53 mL 2-proponal içine konuldu. Bu iki çözelti karıştırıldıktan sonra, asit içeren çözelti damla damla Ti-Isopropoxide içeren çözeltiliye eklendi (Docampo et al., 2013). 0.45 mikronluk filtreden geçirildikten sonra, 2500 rpm' de dönü kaplama ile FTO kaplı cam üzerine kaplandı. Sonra fırın yardımı ile 480 °C sıcaklıkta yarım saat tavlandı (Liu et al., 2015). TiO₂ için AFM wavemode 18 µm² kare alan taraması Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2 TiO₂ için 18 μm² alan taraması için AFM wavemode grafiği.

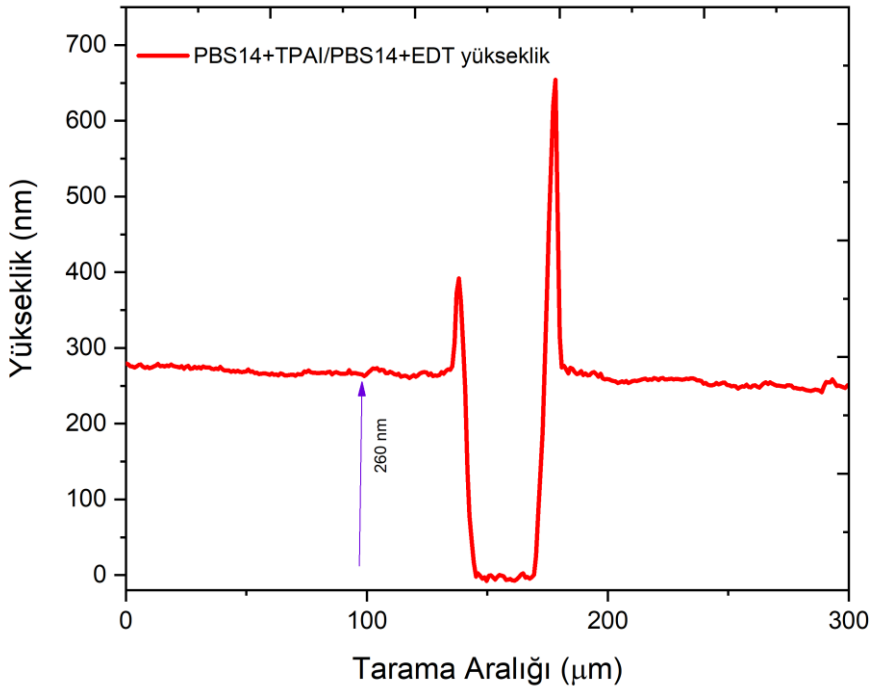
5.4 PBS14+TPAI Ve PBS14+EDT Tabakası

Kuantum noktası güneş hücresi verimli sonuçlar alabilmek için uygun doygunlukta çözelti hazırlamak gereklidir. Bu çalışmada TPAI içeren katmanlar için 1 mL hekzan içine 50 mg PbS14 kuantum noktası eklenerek, PbS çözeltisi hazırlandı. EDT katmanı için 1 mL hekzan içine 25 mg PbS14 eklenerek PbS çözeltisi hazırlandı. 2500 rpm'de 20 saniye ye ayarlanan dönü kaplama ile oleyik asitli PbS14 kuantum noktası kaplandı. 50 mL methanol içinde 1 gram TPAI çözülmüş olan çözelti içine kaplanan PbS14+OLA ince filmi 30 saniye boyunca, TPAI çözelti içinde tutuldu. Sonra bir diğer TPAI katmanı kaplamadan önce asetonitril ile yıkandı. Aynı işlem 3 defa tekrarlandı. Bu yöntemle 3 katman PbS14+TPAI elde edildi. Bir üst katman ise 25 mg/1 mL hekzanlı PbS14 çözeltisi ile kaplamaya devam edildi. 10 μl EDT / 50 mL Asetonitril çözeltisine PbS14+OLA

ince filmi 10 saniye daldırıldı, bu daldırmadan sonra asetonitril ile yıkmaya devam edildi. Bu yöntemle 3 katman PbS14+TPAI ve 2 katman PbS14+EDT filmi elde edildi. Diğer moleküler, B13D, B14D ve B44D için aynı yöntem kullanıldı. Bu cihazların çalışması için, altın kaplamadan önce bir gün süreyle oda koşullarında tutuldu. Her bir cihazda 70 nm Au, termal metal buharlaştırıcı ile 10^{-6} mbar'da kaplandı.

5.5 PBS14 İnce Film Kalınlıkları

Kompak TiO₂ tabakası yaklaşık 40 nm ve PBS14+TPAI (3 katman) /PBS14+EDT (2 katman) toplam kalınlığı yaklaşık 260 nm Ambios XP-1 cihazı ölçülmüştür. Şekil 5.1'de PbS14+TBAI (3 katman) /PbS14+ EDT (2 katman) ince filminin grafiği verilmiştir. Diğer film kalınlıklarının ortalaması yaklaşık olarak 260 nm'dir.

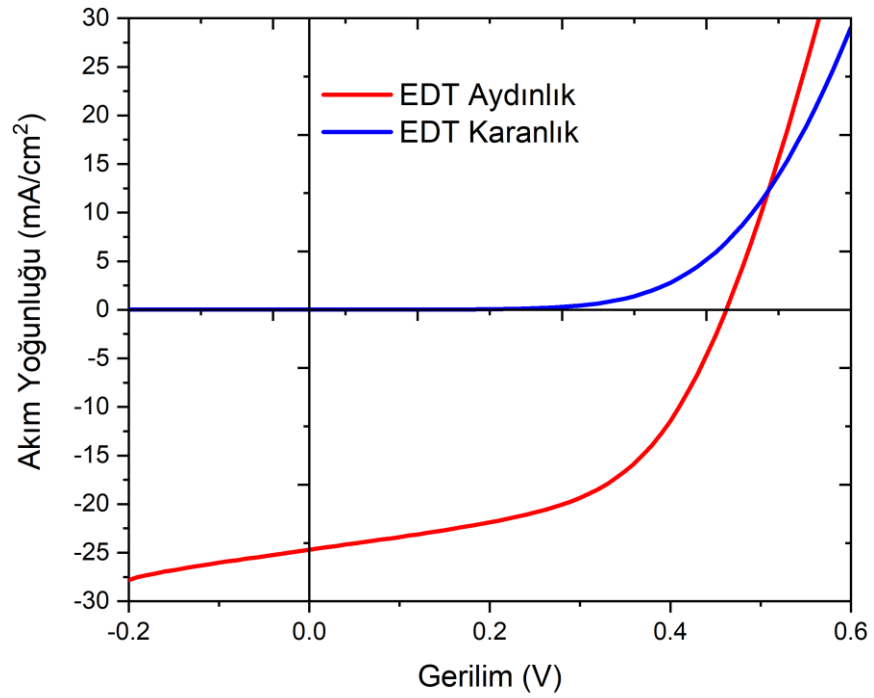


Şekil 5.3 PBS14+TPAI/PBS14+EDT ince film kalınlık grafiği

5.6 PBS14 Kuantum Noktası I-V Karakteristiği

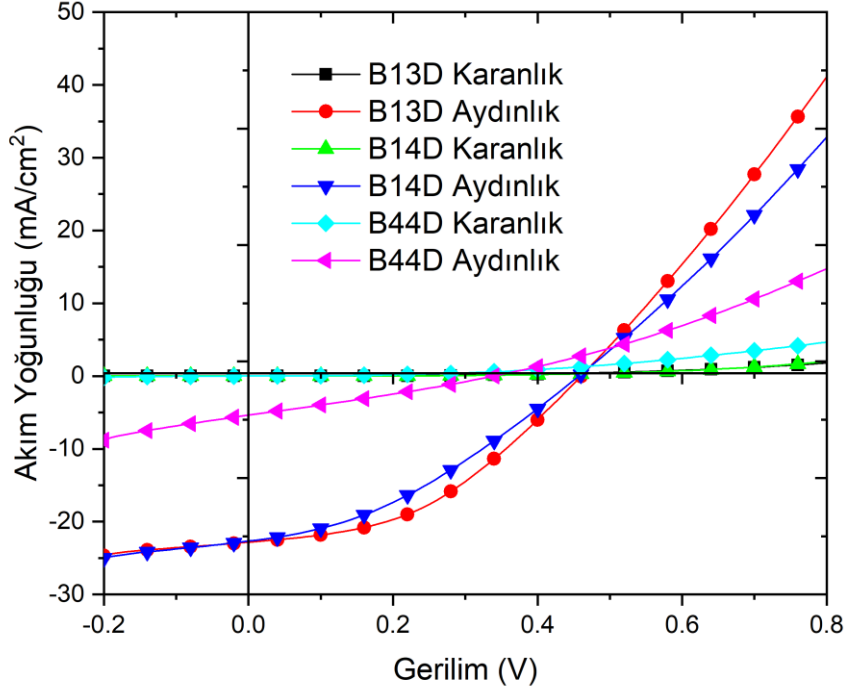
PbS14 için basit bir modelle hesaplanan bant boşluğu, yaklaşık olarak 0.95 eV olduğu bilinmektedir. Literatürde bu bant boşluğuna sahip kuantum noktalarının Voc değeri yaklaşık olarak 0.46 V olduğu bilinmektedir (Hou et al., 2016). Bu değer

aynı zaman da kuantum noktasının büyüklüğünün yaklaşık olarak 4.4 nm olduğunu gösterir. Tasarımı ve yapımı gerçekleştirilen kuantum noktası güneş hücrelerinin Voc değeri 0.46 V olduğu gösterilmiştir. Buna göre Şekil 5.4’de FTO/TiO₂/PBS14+TPAI/PBS14+EDT/Au güneş hücresi için Keithley 2400’de ölçülen I-V karakterizasyonu görülmektedir. Her bir güneş hücresinin alanı 0.09 cm² dir. Ölçümler K.H. Steuernagel Lichttechnik GmbH Solar Simulatöründe AM 1.5 hava kütlesi, 100 mW/cm² beyaz ışık altında gerçekleştirildi.



Şekil 5.4 EDT için güneş hücresi akım gerilim grafiği

Diğer cihazlar için akım ve gerilim grafikleri Şekil 5.5’de verilmiştir. B44D ile yapılan güneş hücresi, diğer güneş hücrelerine göre verimi oldukça düşmektedir.



Şekil 5.5 B13D, B14D ve B44D için I-V grafikleri

Tüm cihazlar için elektriksel karakterizasyonu Tablo 5.1’de verilmiştir. Cihaz yapıları sırasıyla belirtilen FTO/ TiO₂ / PbS14+TPAI/ PbS14+EDT/ Au, FTO/ TiO₂/ PbS14+TPAI/ PbS14+B13D/ Au, FTO/ TiO₂/ PbS14+TPAI/ PbS14+B14D/ Au, FTO/ TiO₂/ PbS14+TPAI/ PbS14+B44D/ Au algoritmalarına sahiptir.

Tablo 5.1 Güneş hücreleri elektriksel değerleri

	Voc(V)	Jsc(mA/cm ²)	FF	Verim %
EDT	0.46	24.69	0.521	5.92
B13D	0.46	22.82	0.423	4.44
B14D	0.46	22.66	0.352	3.67
B44D	0.34	5.36	0.275	0.502

Güneş hücrelerinde dolun faktörü (FF) ve verim değerlerini bulmak için aşağıdaki denklemlerden yararlanılır (Barteseghi et al., 2015).

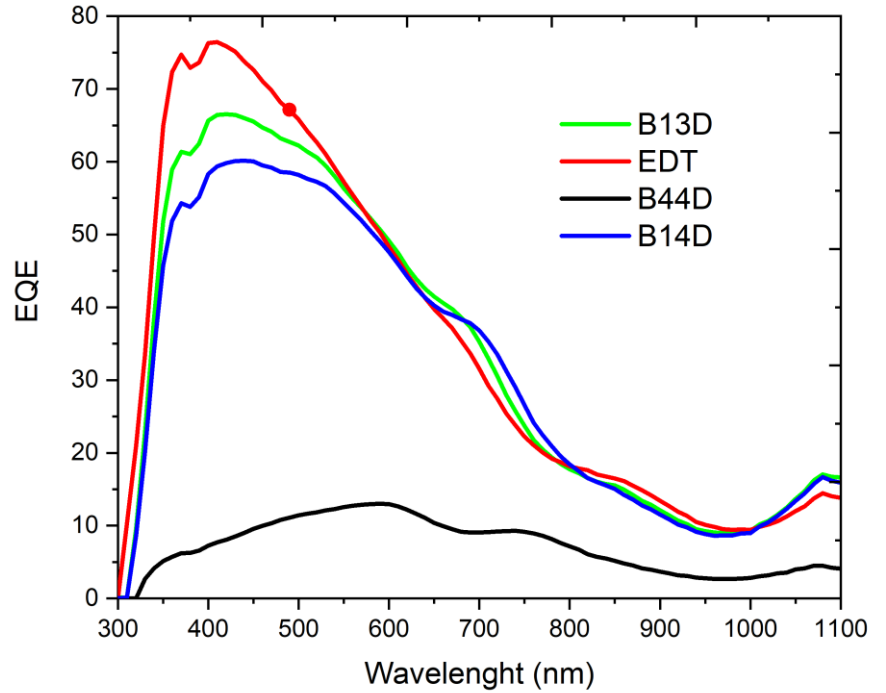
$$FF = \frac{Alan_1}{Alan_2} = \frac{J_{mp} * V_{mp}}{J_{sc} * V_{oc}}$$

$$Verim = \frac{FF * V_{oc} * J_{sc}}{\left(\frac{W}{m^2}\right) * A} * 100\%$$

Yukarıdaki iki denklemde FF bulmak için akım-voltaj eğrisi içindeki en büyük dikdörtgen alan bulunur. Bu alanın bir köşesi J_{mp} akımına denk gelirken, diğer köşesi ise V_{mp} voltaj değerine denk gelir. Alan₂ değeri ise akım voltaj eğrisinin dışına çizilen en küçük alan değeridir. Bu alanın bir köşesi J_{sc} ve V_{oc} değerine denk gelir. Verim ise dolun faktörü, V_{oc} ve J_{sc} ile çarpılıp, 100 mW/cm^2 ve 0.09 cm^2 (güneş hücresi aktif alanı) ile bölünmesinden hesaplanır.

5.7 IPCE ölçümleri

Fotoakım dönüşüm verimi (IPCE) farklı dalga boylarında uyarılan güneş hücresinden toplanan elektron miktarının oranlanmasıdır. Buna göre her bir güneş hücresinin Enlitech QE-R3011 IPCE grafikleri Şekil 5.6'da verilmiştir.

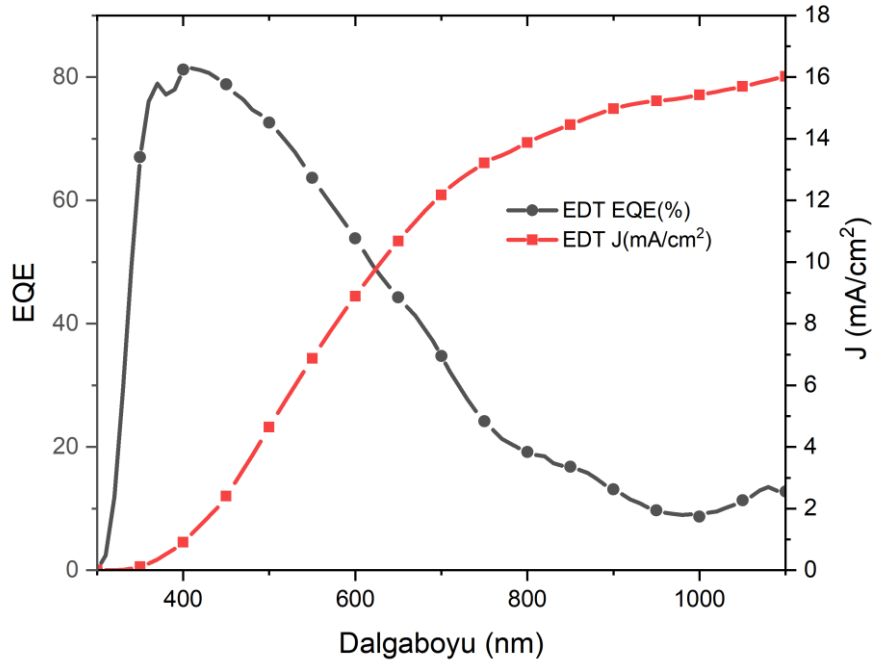


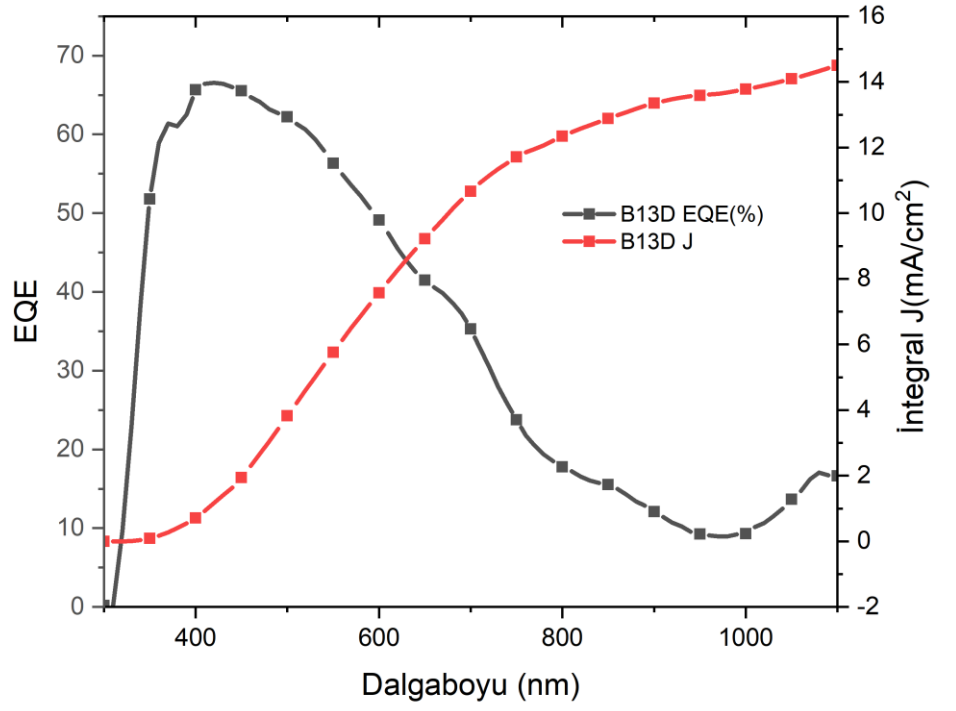
Şekil 5.6 Tüm cihazlar için IPCE grafikleri

Bu grafikten anlaşıldığı üzere en iyi çalışan cihazlarımız sırasıyla PbS14+EDT, PbS14+B13D, PbS14+B14D ve PbS14+B44D ile yapılan cihazlardır. Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de EQE değerlerinin integrali alınmış akıma göre grafikleri verilmiştir. İntegrali alınmış kısa devre akım yoğunluğu aşağıdaki denklemde olduğu gibi tanımlanır.

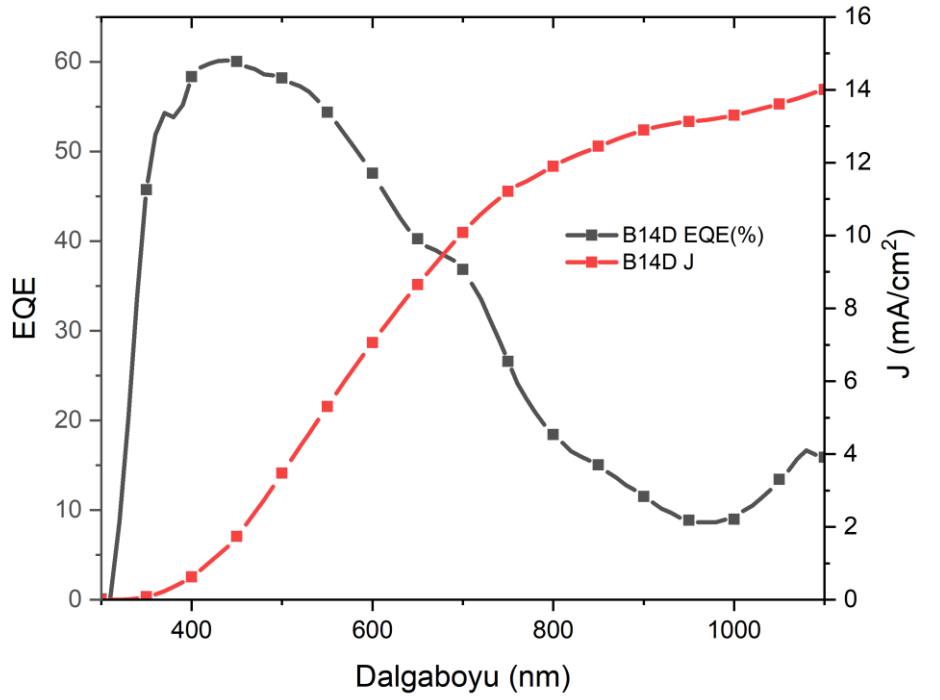
$$j_{SC} = \frac{F \times \int_{\lambda_{int}}^{\lambda_{last}} E_{\lambda} \times IPCE \, d\lambda}{N_A}$$

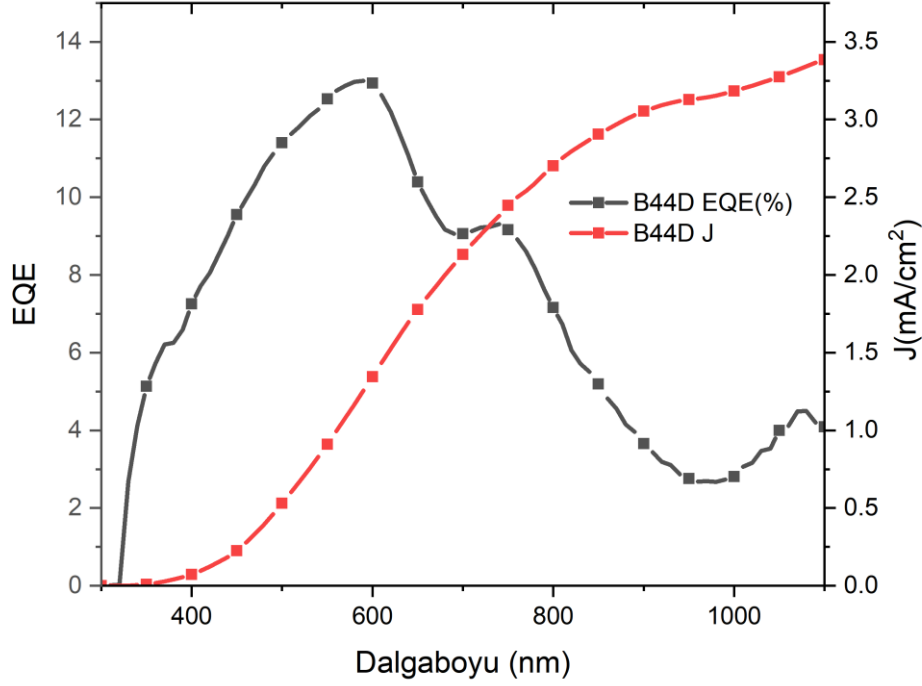
Bu denklemde tanımlanan F Faraday sabiti, N_A Avogadro sabiti, E_{λ} ise güneş spektral ışınımı gösterir (Christians et al., 2015).





Şekil 5.7 EDT ve B13D molekülleri ile yapılan güneş hücreleri için EQE ve integrali alınmış J grafikleri





Şekil 5.8 B14D ve B44D molekülleri ile yapılan cihazların EQE ve J grafikleri.

Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da EQE’nın integrali alınmış akım yoğunluğu ile I-V kısa devre akım yoğunluğu karşılaştırılması Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2 IPCE ve I-V kısa devre akım yoğunluklarının karşılaştırılması.

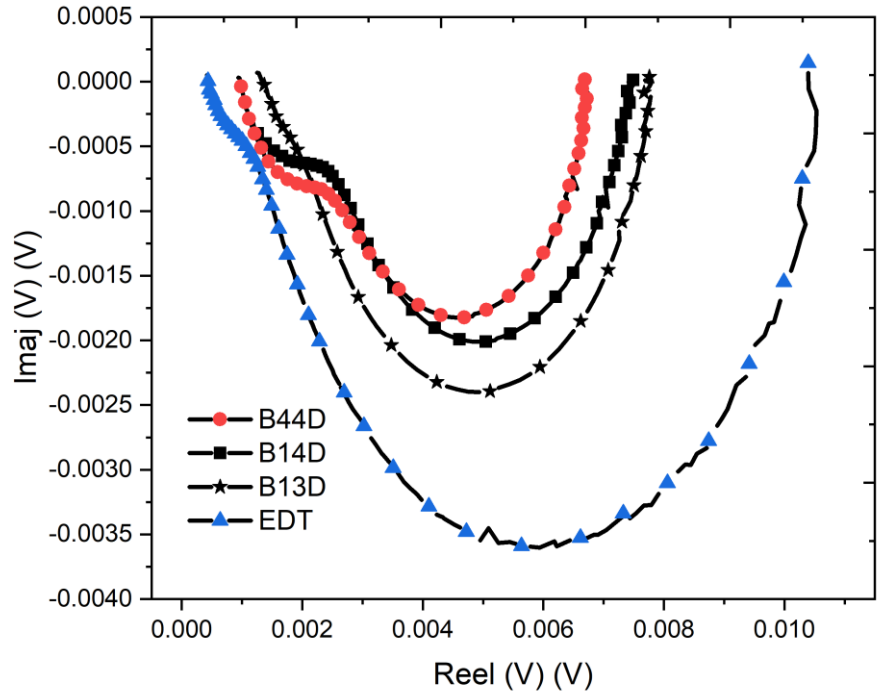
	$J_{SC}(IPCE)$ (mA/cm ²)	$I_{SC}(I-V)$ (mA/cm ²)
EDT	16.02	24.69
B13D	14.49	22.82
B14D	14.00	22.66
B44D	3.38	5.36

Tablo 5.2’de verilen integrali alınmış akım yoğunluğu ile güneş hücrelerinin kısa devre akım yoğunlukları arasındaki uyumsuzluk birkaç nedenden kaynaklanıyor olabilir. Birinci neden olarak, güneş simülatörü altında ölçüm yaparken, güneş hücresi üstünde bulunan 5 farklı aktif alanın ışığa maruz kalmasını gösterebiliriz. İkinci neden güneş hücrelerinin yapımında kullanılan camların kalın olması (yaklaşık olarak 2.1 mm), IPCE cihazından gelen ışığın belli oranda FTO kaplanmış cam tarafından absorblanması olabilir. Üçüncü neden olarak, IPCE den çıkan ışık tek dalga boyunda olması (güneş simülatöründe ise beyaz ışık kullanılır) güneş hücresinde rekombinasyon (recombination) mekanizmalarını etkileyecektir.

Yani IPCE den çıkan tek dalga boyundaki ışığın şiddeti, güneş hücresin aktif alanına düştüğünde, bazı eksitonların tuzaklarda kaybolması olasıdır (Christians et al., 2015). IPCE cihazının kalibrasyonunda kullanılan Silisyum detektör (RC-S10-A) EQE grafiği Ek 10'da gösterilmiştir.

5.8 IMVS Analizleri

Güneş hücrelerinde, yoğunluğa dayalı modüle edilmiş fotoakım ve fotovoltaj, modüle edilen ışığın yani belli frekans aralıklarında yanıp sönen lambanın ışığının altında fotovoltaj (gerilim) ve fotoakım değerlerinin ölçülmesi ile analiz yapılır. Dört farklı güneş hücremizin sırasıyla EDT, B13D, B14D ve B44D 30mW/cm^2 IMVS ölçüm grafiği Şekil 5.9'da verilmiştir.



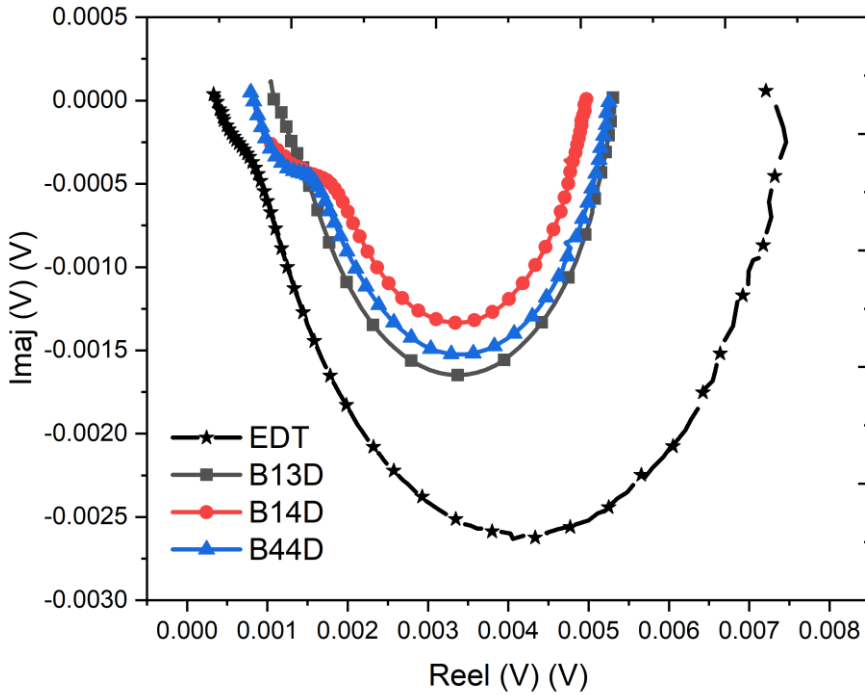
Şekil 5.9 EDT, B13D, B14D ve B44D için 30mW/cm^2 alınmış IMVS grafiği.

Şekil 5.9'da verilmiş 30mW/cm^2 ışık altında, IMVS grafiği iki farklı yarım çember ya da yüksek frekanslarda omuz olduğu görülmektedir. EDT ve B13D

güneş hücrelerine göre B14D ve B44D için bu omuzlar iyice belirgin hale gelmiştir. B13D güneş hücresinde bu çember tamamen kaybolmaktadır. Bunun olası sebebi kükürtlerin 1 ve 3 yönünden bağlı olması, yani PbS14+B13D kuantum noktası yüzeyde açıkta kalan kükürt atomunun olmaması diyebiliriz. EDT, B13D, B14D ve B44D için sırasıyla 30mW/cm^2 de f_{IMVS} değerleri 79Hz, 560Hz, 563Hz ve 585Hz olarak ölçülmüştür.

Literatüre göre IMVS grafiklerinde iki farklı yarım çemberi görmek, iki farklı elektron transfer mekanizmasına işaret etmektedir. Yani elektron farklı yollardan geçmektedir. Bu transfer mekanizmaları literatürde DSSC hücreleri için açıklanmaya çalışılmıştır (Schlichthörl et al., 1997).

40mW/cm^2 B14D ve B44D cihazları arasındaki fark iyice belirgin olmaya başlamıştır. Şekil 5.10'da IMVS grafiği verilmiştir.



Şekil 5.10 EDT, B13D, B14D ve B44D için 40mW/cm^2 alınmış IMVS grafiği.

EDT, B13D, B14D ve B44D için sırasıyla 40mW/cm^2 de f_{IMVS} değerleri 96Hz, 759Hz, 927Hz ve 414Hz olarak ölçülmüştür. Güneş hücrelerinde rekombinasyon ömürleri uzadığında rekombinasyon azalır (Dymshits et al., 2014).

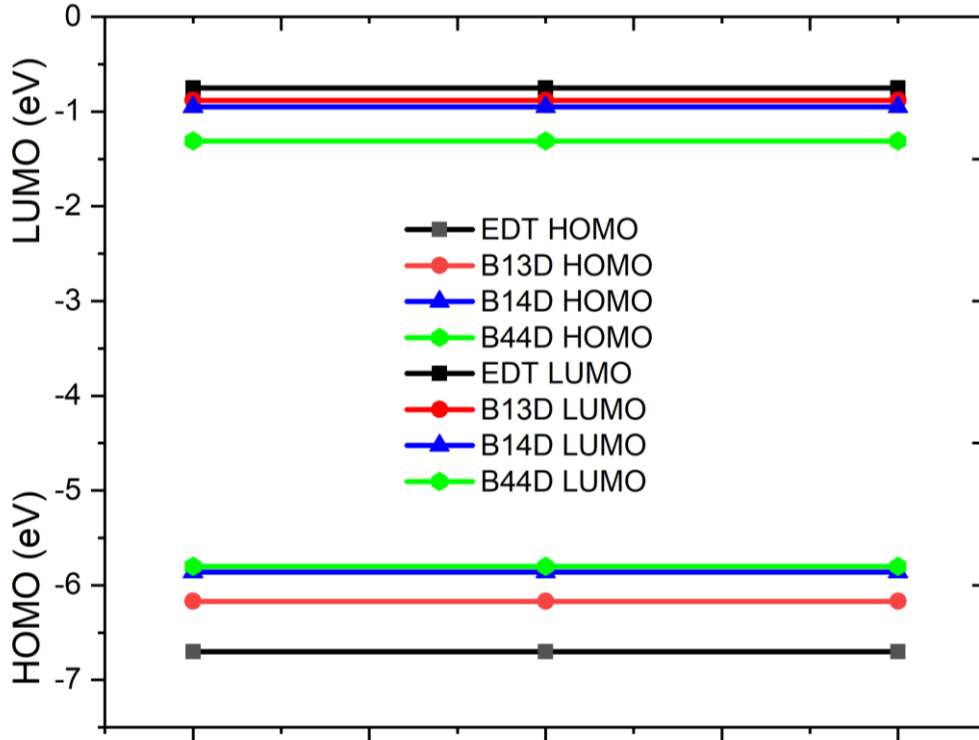
B44D cihazı için ilk yarı çember rekombinasyonları azalırken, ikinci çember bariz bir şekilde rekombinasyonları artırmıştır.



6 SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada, yüzeyi oleyik asit içeren PbS kuantum noktasını, farklı kükürt içeren moleküllerle (EDT, B13D, B14D, B44D ve TPAI) yüzeyleri modifiye edilmiştir. Bu ligand değişimi yapılan PbS kuantum noktaları ile güneş hücreleri yapmak için karakterizasyonları yapıldı. Yapılan güneş hücrelerinin algoritması FTO/TiO₂/PBS14+TPAI/PBS14+(EDT, B13D, B14D, B44D) /Au yapısındadır. Algoritmada görüldüğü gibi güneş hücrelerinin tasarımında EDT, B13D, B14D, B44D molekülleri farklılık göstermektedir. Bu tezde farklılıklar açıklanmaya çalışıldı.

Hesapsal ve deneysel verilerden anlaşıldığı üzerine en iyi sonuç veren cihaz tasarımı sırasıyla EDT, B13D, B14D ve B44D cihazıdır. Bunun nedeni enerji seviyeleri karşılaştırıldığında EDT, B13D, B14D ve B44D için merdiven şeklinde sıralanan HOMO ve LUMO değerleri ile açıklanabilir. Şekil 6.1'de bu enerji seviyeleri karşılaştırılmaları verilmiştir.



Şekil 6.1 Moleküllerin hesapsal enerji seviyeleri.

B14D ve B44D moleküllerinin HOMO enerji seviyeleri hemen hemen aynı iken (0.05 eV fark) LUMO enerji seviyelerinde 0.36 eV bir enerji farkı vardır. Bu sonuçlar B14D ve B44D yaklaşık olarak IMVS analizinde aynı davranışı gösterirken, B44D ile yapılan cihazın neden daha az verimle çalıştığını

açıklayabilir. B44D LUMO enerji seviyesinin -1.31 eV oluşu PbS14+B44D nanokompozitinin elektron bloklama katmanı olarak, diğer PBS14 ile yapılan katmanlara göre daha zayıf olduğu sonucu çıkartılabilir. IMVS analizinde elektronların farklı yol izlemesini, bu enerji seviyelerin farklı olmasına bağlayabiliriz.

Yüzeyi kükürtlü moleküllerle değiştirilmiş, 963 nm de absorpsiyon piki olan kuantum noktası için literatürle enerji değerleri kıyaslandığında (UPS verilerine göre) PbS+EDT için sırasıyla -5.2 eV ile -4.3 eV, PbS+B13D için sırasıyla -5.4 eV ile -4.5 eV, PbS+B14D için -5.5 ile -4.6 ve PbS+TBAI için sırasıyla -5.7 ve -4.7 eV HOMO ve LUMO enerji seviyelerine sahiptir (Brown et al., 2014). Molekülerin PbS kuantum noktası ile nanokompozit oluşturduklarında, enerji seviyeleri, hesapsal sonuçlara göre ters bir merdiven oluşturmaktadır. Buna göre PbS+B44D LUMO değerinin PbS+TPAI LUMO enerji seviyesinden daha düşük olacağı sonucu rahatlıkla çıkartılabilir. Bu sonuç PbS+B44D ile yapılan güneş hücresinin, PbS+EDT li güneş hücresine göre veriminin neden az olduğunu açıklar.

PbS kuantum noktasının oleik asit miktarına göre sabit sıcaklık, sabit zaman altında farklı boyutlarda kuantum noktası sentezi gerçekleştirilmiştir. OLA miktarları 2 mL, 4 mL, 5 mL, 7 mL ve 9 mL olarak, 20 ml ODE vakum altında 130 ° C sıcaklıkta karıştırıldı (20 dakika). Hazırlanan çözelti sarı renkte olan PbO tamamen berraklaştı buda "Lead Oleate" oluşumu göstermektedir. Sonuç olarak oleik asit miktarına göre PbS kuantum noktası büyüklükleri değişmektedir.

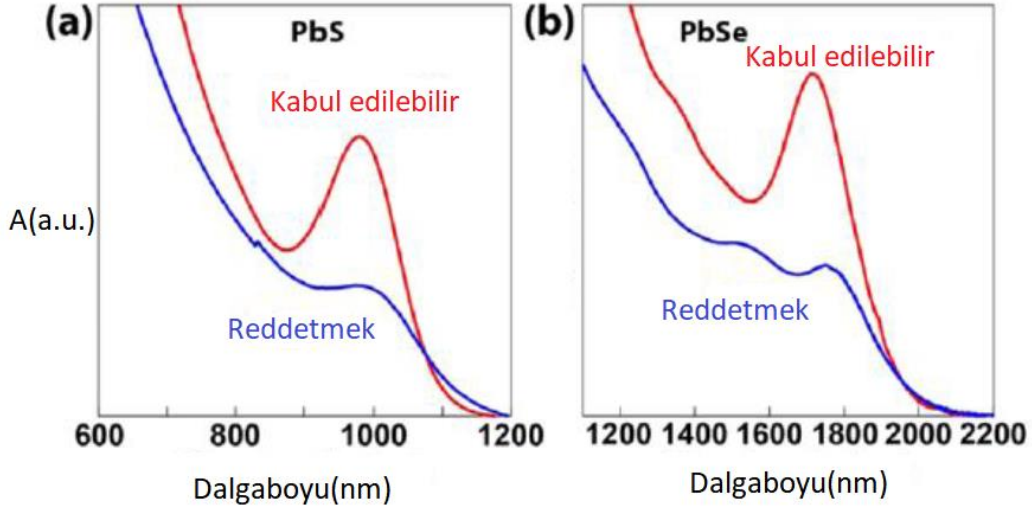
Sentezlenen kuantum noktalarının, garip floresans spektrumlarında görülen çukurlarının olası nedeni olarak, kuantum noktalarının yüzeyinde bağlı olan hidrojenlerden kaynaklı, yüzey tuzakların oluşması olarak gösterilebilir. Bu tuzaklara bağlı olarak farklı çözgenlerdeki garip floresans değişmektedir. Bu tuzaklar aynı zamanda kuantum noktasının absorpsiyonunda gözlenmektedir.

Bir diğer neden ise yüzde 99 saflıkta olan ve XRD de farklı sinyal vermeyen PbO kimyasalının yüzde 1 oranında farklı madde içeriyor olması, garip floresans davranışları göstermesine neden olabilir (Park et al., 2015).

IPCE'den elde edilen integrali alınmış kısa devre akım yoğunluğu ve I-V kısa devre akım yoğunlukları karşılaştırılmasında aralarında fark olduğu gözlemlenmiştir. Bu farkın olası nedeni solar simülatörü ile IPCE den tek dalga boyunun ışık şiddetinden kaynaklanmaktadır (Christians et al., 2015).

Bu tez kapsamında sentezlenen kuantum noktalarından PbS14'nun homojen dağılımlı kuantum noktası olduğu TEM görüntüleriyle gösterildi. Diğer sentezlenen kuantum noktalarının homojen dağılımlı olduğu XRD SAXS grafiklerine bakılarak fikir edinilebilir.

Son olarak sentezlenen kuantum noktalarından güneş hücresi yapabilmek için UV-Vis-NIR absorpsiyon sinyallerinin Şekil 6.2'de gösterildiği gibi, kabul edilebilir olması gerekmektedir. Kuantum noktası için homojen noktacık boyut dağılımı ve homojen olmayan noktacık boyut dağılımının absorpsiyon grafiği Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.2 Homojen dağılımlı olan ve olmayan kuantum noktaları için absorpsiyon grafiği (Chernomordik et al., 2017)

Bu tezde homojen noktacık dağılımına sahip olan PbS14 kuantum noktasının yüzeyi farklı moleküllerle kaplanıp, güneş hücresi tasarımı, yapımı ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Adhitya, K.**, 2016, Intensity-Modulated Spectroscopy Instrument and Its Applications, University of Sheffield.
- Bartesaghi, D., del Carmen Pérez, I., Kniepert, J., Roland, S., Turbiez, M., Neher, D., and Koster, L. J. A.**, 2015, Competition between recombination and extraction of free charges determines the fill factor of organic solar cells, Nature communications., Nature Publishing Group, 6, 7083pp.
- Becke, A. D.**, 1993, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, The Journal of chemical physics., AIP, 98(7), 5648–5652pp.
- Boyle, A. L.**, 2008, Tenderholt, and KM Langner, J. Comput. Chem., 29, 839pp.
- Brown, P. R., Kim, D., Lunt, R. R., Zhao, N., Bawendi, M. G., Grossman, J. C., and Bulovic, V.**, 2014, Energy level modification in lead sulfide quantum dot thin films through ligand exchange, ACS nano., ACS Publications, 8(6), 5863–5872pp.
- Brus, L.**, 1986, Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory, Journal of Physical Chemistry., 90(12), 2555–2560pp.
- Cao, Y., Stavrinnadis, A., Lasanta, T., So, D., and Konstantatos, G.**, 2016, The role of surface passivation for efficient and photostable PbS quantum dot solar cells, Nature Energy., Nature Publishing Group, 1(4), 16035pp.
- Carey, G. H., Abdelhady, A. L., Ning, Z., Thon, S. M., Bakr, O. M., and Sargent, E. H.**, 2015, Colloidal Quantum Dot Solar Cells, Chemical Reviews.
- Chang, C. M., Orchard, K. L., Martindale, B. C. M., and Reisner, E.**, 2016, Ligand removal from CdS quantum dots for enhanced photocatalytic H₂ generation in pH neutral water, Journal of Materials Chemistry A., Royal Society of Chemistry, 4(8), 2856–2862pp.
- Chernomordik, B. D., Marshall, A. R., Pach, G. F., Luther, J. M., and Beard, M. C.**, 2017, Quantum Dot Solar Cell Fabrication Protocols, Chemistry of Materials., 29(1), 189–198pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Christians, J. A., Manser, J. S., and Kamat, P. V.**, 2015, Best practices in perovskite solar cell efficiency measurements. Avoiding the error of making bad cells look good,ACS Publications.
- Chuang, C.-H. M., Brown, P. R., Bulović, V., and Bawendi, M. G.**, 2014, Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering., *Nature materials.*, 13(May), 1–6pp.
- Docampo, P., Ball, J. M., Darwich, M., Eperon, G. E., and Snaith, H. J.**, 2013, Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates, *Nature communications.*, Nature Publishing Group, 4, 2761pp.
- Dymshits, A., Rotem, A., and Etgar, L.**, 2014, High voltage in hole conductor free organo metal halide perovskite solar cells, *Journal of Materials Chemistry A.*, Royal Society of Chemistry, 2(48), 20776–20781pp.
- Erol Ayşe ve Balkan, N.**, 2013, Yarıiletkenler ve optoelektronik uygulamaları, Seçkin Yayıncılık.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., and others.**, 2010, Gaussian 09 C01. Gaussian Inc, Wallingford, CT.
- Green, M. A.**, 2002, Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.*, Elsevier, 14(1–2), 65–70pp.
- Griffiths, D. J.**, 2010, *Introduction to quantum mechanics*, Pearson international edition (Pearson Prentice Hall, 2005).
- Groeneveld, E.**, 2012, Synthesis and optical spectroscopy of (hetero)-nanocrystals: An exciting interplay between chemistry and physics, Utrecht University.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hines, M. A., and Scholes, G. D.**, 2003, Colloidal PbS Nanocrystals with Size-Tunable Near-Infrared Emission: Observation of Post-Synthesis Self-Narrowing of the Particle Size Distribution, *Advanced Materials.*, 15(21), 1844–1849pp.
- Hocaoglu, I., Cizmeciyan, M. N., Erdem, R., Ozen, C., Kurt, A., Sennaroglu, A., and Acar, H. Y.**, 2012, Development of highly luminescent and cytocompatible near-IR-emitting aqueous Ag₂S quantum dots, *Journal of Materials Chemistry.*, Royal Society of Chemistry, 22(29), 14674–14681pp.
- Hou, B., Cho, Y., Kim, B. S., Hong, J., Park, J. B., Ahn, S. J., Sohn, J. I., Cha, S., and Kim, J. M.**, 2016, Highly monodispersed PbS quantum dots for outstanding cascaded-junction solar cells, *ACS energy letters.*, ACS Publications, 1(4), 834–839pp.
- Hu, L., Mandelis, A., Lan, X., Melnikov, A., Hoogland, S., and Sargent, E. H.**, 2016, Imbalanced charge carrier mobility and Schottky junction induced anomalous current-voltage characteristics of excitonic PbS colloidal quantum dot solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells.*, Elsevier, 155, 155–165pp.
- Hwang, G.**, 2015, Surface trap passivation and characterization of lead sulfide quantum dots for optical and electrical applications, *Massachusetts Institute of Technology.*
- Hwang, G. W., Kim, D., Cordero, J. M., Wilson, M. W. B., Chuang, C.-H. M., Grossman, J. C., and Bawendi, M. G.**, 2015, Identifying and Eliminating Emissive Sub-bandgap States in Thin Films of PbS Nanocrystals, *Advanced Materials.*, Wiley Online Library, 27(30), 4481–4486pp.
- Konstantatos, G., and Sargent, E. H.**, 2013, Colloidal quantum dot optoelectronics and photovoltaics, *Cambridge University Press.*
- Lide, D. R.**, 2004, *CRC handbook of chemistry and physics*, *CRC press.*

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Lim, S. J., Ma, L., Schleife, A., and Smith, A. M.**, 2016, Quantum dot surface engineering: toward inert fluorophores with compact size and bright, stable emission, *Coordination chemistry reviews.*, Elsevier, 320, 216–237pp.
- Liu, T.-H., Chen, K., Hu, Q., Wu, J., Luo, D.-Y., Jia, S., Zhu, R., and Gong, Q.-H.**, 2015, Fast-growing procedure for perovskite films in planar heterojunction perovskite solar cells, *Chinese Chemical Letters.*, Elsevier, 26(12), 1518–1521pp.
- Lu, H., Joy, J., Gaspar, R. L., Bradforth, S. E., and Brutchey, R. L.**, 2016, Iodide-Passivated Colloidal PbS Nanocrystals Leading to Highly Efficient Polymer:Nanocrystal Hybrid Solar Cells, *Chemistry of Materials.*, 28(6), 1897–1906pp.
- Lu, K., Wang, Y., Liu, Z., Han, L., Shi, G., Fang, H., Chen, J., Ye, X., Chen, S., Yang, F., and others.**, 2018, High-Efficiency PbS Quantum-Dot Solar Cells with Greatly Simplified Fabrication Processing via “Solvent-Curing,” *Advanced Materials.*, Wiley Online Library, 30(25), 1707572pp.
- Lu, T., and Chen, F.**, 2012, Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, *Journal of Computational Chemistry.*, 33(5), 580–592pp.
- Lu, Y., and Miller, J. D.**, 2002, Carboxyl stretching vibrations of spontaneously adsorbed and LB-transferred calcium carboxylates as determined by FTIR internal reflection spectroscopy, *Journal of colloid and interface science.*, Elsevier, 256(1), 41–52pp.
- Moreels, I., Lambert, K., Smeets, D., and De Muynck, D.**, 2009, Size-Dependent Optical Properties of Colloidal PbS Quantum Dots - ACS Nano (ACS Publications), *Acs Nano.*, 3(10), 3023–3030pp.
- Nečas, D., and Klapetek, P.**, 2012, Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, *Open Physics.*, Versita, 10(1), 181–188pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Noda, Y., Masumoto, K., Ohba, S., Saito, Y., Toriumi, K., Iwata, Y., and Shibuya, I.**, 1987, Temperature dependence of atomic thermal parameters of lead chalcogenides, PbS, PbSe and PbTe, *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications.*, International Union of Crystallography, 43(8), 1443–1445pp.
- Nozik, A. J., Beard, M. C., Luther, J. M., Law, M., Ellingson, R. J., and Johnson, J. C.**, 2010, Semiconductor quantum dots and quantum dot arrays and applications of multiple exciton generation to third-generation photovoltaic solar cells, *Chemical Reviews.*, 110(11), 6873–6890pp.
- Park, J. P., hyuck Heo, J., Im, S. H., and Kim, S.-W.**, 2015, Exceptional stability of Mg-implemented PbS quantum dot solar cells realized by galvanic corrosion protection, *Journal of Materials Chemistry A.*, Royal Society of Chemistry, 3(16), 8433–8437pp.
- Polte, J.**, 2015, Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles--a new perspective, *CrystEngComm.*, Royal Society of Chemistry, 17(36), 6809–6830pp.
- Qiao, K., Cao, Y., Yang, X., Khan, J., Deng, H., Zhang, J., Farooq, U., Yuan, S., and Song, H.**, 2017, Efficient interface and bulk passivation of PbS quantum dot infrared photodetectors by PbI₂ incorporation, *RSC Advances.*, Royal Society of Chemistry, 7(83), 52947–52954pp.
- Raissi, M., Sajjad, M. T., Pellegrin, Y., Roland, T. J., Jobic, S., Boujtita, M., Ruseckas, A., Samuel, I. D. W., and Odobel, F.**, 2017, Size dependence of efficiency of PbS quantum dots in NiO-based dye sensitised solar cells and mechanistic charge transfer investigation, *Nanoscale.*, Royal Society of Chemistry, 9(40), 15566–15575pp.
- Schirmer, R. E.**, 1990, *Modern methods of pharmaceutical analysis*, CRC press.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Schlichthörl, G., Huang, S. Y., Sprague, J., and Frank, A. J.**, 1997, Band edge movement and recombination kinetics in dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells: a study by intensity modulated photovoltage spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry B.*, ACS Publications, 101(41), 8141–8155pp.
- Småbråten, D. R.**, 2014, Modeling of electrochemical and photoelectrochemical impedance functions for films, *Institutt for materialteknologi*.
- Sogabe, T., Shen, Q., and Yamaguchi, K.**, 2016, Recent progress on quantum dot solar cells: a review, *Journal of Photonics for Energy.*, International Society for Optics and Photonics, 6(4), 40901pp.
- Stavriniadis, A., Pradhan, S., Papagiorgis, P., Itskos, G., and Konstantatos, G.**, 2017, Suppressing deep traps in PbS colloidal quantum dots via facile iodide substitutional doping for solar cells with efficiency > 10%, *Acs Energy Letters.*, ACS Publications, 2(4), 739–744pp.
- Taylor, J. R., Dubson, M. A., and Zafiratos, C. D.**, 2004, *Modern physics for scientists and engineers*, Prentice-Hall.
- Wei, H., Li, D., Zheng, X., and Meng, Q.**, 2018, Recent progress of colloidal quantum dot based solar cells, *Chinese Physics B.*, IOP Publishing, 27(1), 18808pp.
- Xu, F., Gerlein, L., Ma, X., Haughn, C., Doty, M., and Cloutier, S.**, 2015, Impact of Different Surface Ligands on the Optical Properties of PbS Quantum Dot Solids, *Materials.*, 8, 1858–1870pp.
- Yan, J., and Saunders, B. R.**, 2014, Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer: fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells, *Rsc Advances.*, Royal Society of Chemistry, 4(82), 43286–43314pp.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Zhang, D., Song, J., Zhang, J., Wang, Y., Zhang, S., and Miao, X.**, 2013, A facile and rapid synthesis of lead sulfide colloidal quantum dots using in situ generated H_2S as the sulfur source, *CrystEngComm.*, 15(13), 2532–2536pp.
- Zhang, J., Crisp, R. W., Gao, J., Kroupa, D. M., Beard, M. C., and Luther, J. M.**, 2015a, Synthetic Conditions for High-Accuracy Size Control of PbS Quantum Dots, *Journal of Physical Chemistry Letters.*, 6(10), 1830–1833pp.
- Zhang, J., Crisp, R. W., Gao, J., Kroupa, D. M., Beard, M. C., and Luther, J. M.**, 2015b, Synthetic Conditions for High-Accuracy Size Control of PbS Quantum Dots, *Journal of Physical Chemistry Letters.*, 6(10), 1830–1833pp.
- Zhang, Y., Liu, Y., Li, C., Chen, X., and Wang, Q.**, 2014, Controlled synthesis of Ag_2S quantum dots and experimental determination of the exciton Bohr radius, *The Journal of Physical Chemistry C.*, ACS Publications, 118(9), 4918–4923pp.
- Zhao, Y., and Truhlar, D. G.**, 2006, A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions, *The Journal of chemical physics.*, AIP, 125(19), 194101pp.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmam boyunca maddi ve manevi destek sağlayan aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında ilk önce danışmanım Prof. Dr. Ceylan Zafer'e yardımları ve anlayışı için teşekkür ederim.

DLS ölçümleri için Doç. Dr. İrem Erel Göktepe'ye, XRD ve SAXS ölçümlerinde yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Burak Gültekin'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam içinde, bir yıl çalışma fırsatı bulduğum University of Colorado Boulder'da Prof. Dr. Josef Michl, Dr. Thomas Magnera ve Dr. Michal Turowski yardımları için çok teşekkür ederim.

TÜBİTAK 2214-A yurtdışı araştırma burs programının (başvuru no 1059B141600577) sağladığı destek için teşekkür ederim.

Bu çalışmada yer alan kısmi Gaussian 09 ile yapılan hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Haydar

Soyadı Akdağ

Lise Malatya Gazi Lisesi

Lisans Dokuz Eylül Üniversitesi, Fizik Bölümü

Yüksek Lisans Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü, Enerji Bölümü



EKLER

Ek 1 Basit Program

Ek 2 PBS14 İçin Farklı özgenlerde Floresans Ömür Grafikleri

Ek 3 PBS14 İçin Farklı özgen ve Slit Aralıklarında Floresans Grafikleri

Ek 4 PbS12, PbS14, PbS17 ve PbS19 İçin SAXS Ölçümleri.

Ek 5 PbS14+B13D, PbS14+B14D, PbS14+B44D, PbS14+TPAI, PbS14 (OLA) İçin EDX Analizleri

Ek 6 DFT (B3LYP) İle Hesaplanan Molekülerin IR Spektrumu Ve Optimize Molekül Kordinatları

Ek 7 İnce Filmler İçin Floresans Ömür Grafikleri

Ek 8 AFM Profil Grafikleri

Ek 9 Konsantrasyona Bağlı Absorbsiyon ve Floresans Grafikleri

Ek 10 Silisyum Detektörü (RC-S10-A) EQE Grafiğı

Ek 11 Güneş Hücrelerinin Gerçek Resmi

Ek 1 Basit Fortran Programı

```

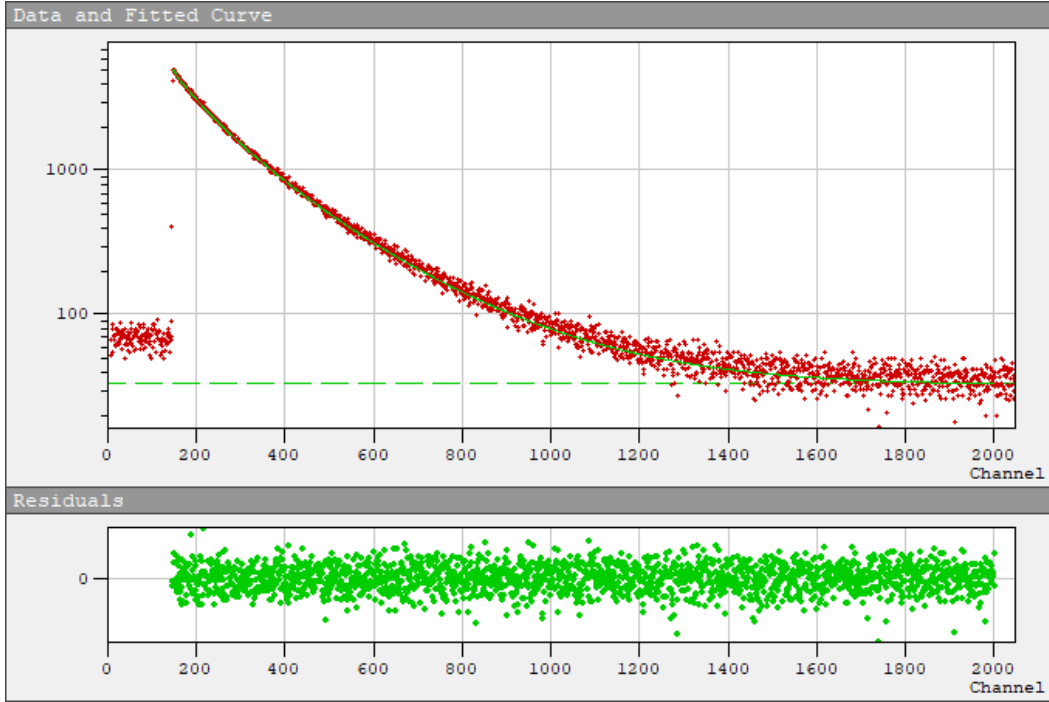
!-----!
! brus equation for quantum dots                               !
! simple calculation                                           !
! haydar akdağ                                                !
!-----!

program brus_equation
implicit none
real*8::me,mh,energy,mel,mh1,radi
real*8::h,j,m,nm,hbar,eg
integer::i
h=6.62607004D-34  !! j.s
hbar=1.054D-34    !! j.s
m=9.11D-31        !! kg
j=1.60217662D-19  !! joule
nm=1.0D-9         !! meters
me= 0.087
mh= 0.083
mh1=mh*m
mel=me*m
do i=1,50
radi=(0.4)+(i*0.1)
!Brus equation confinement energy
energy=((h*h)/(8.0*((radi*nm)*(radi*nm)))*((mh1+mel)/(mh1*me
1))

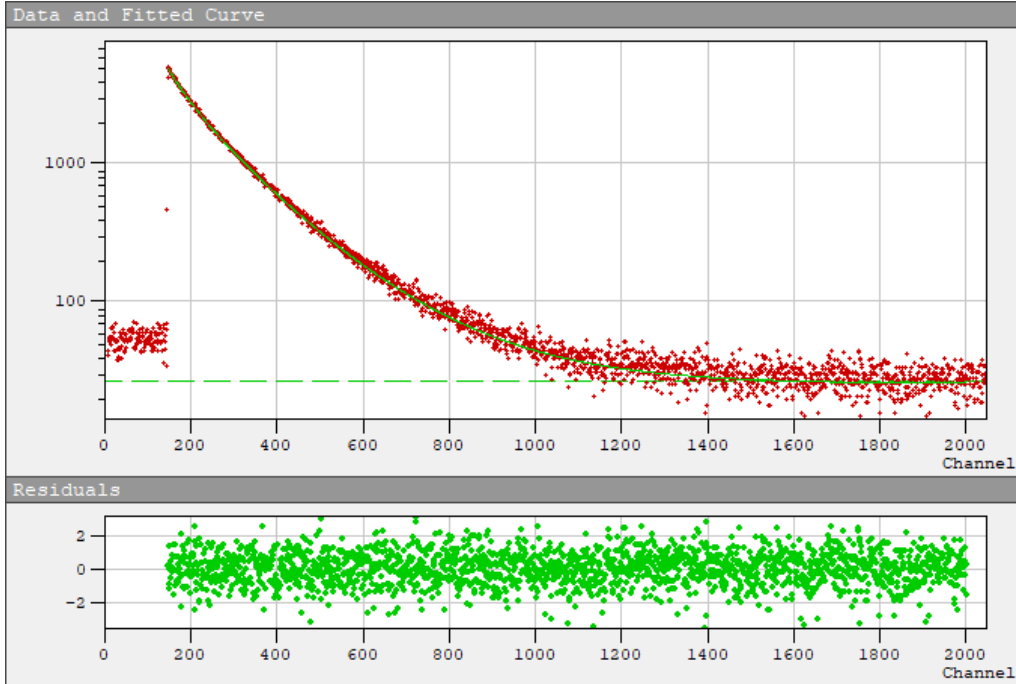
!Iwan Moreels et.al to calculation Eg and depent size
eg=0.41+(1.0/((0.0252*radi*radi)+(0.283*radi)))
write(*,"(10F10.6)")radi,energy/j, energy/j+0.41,(eg)
end do
end program brus_equation

```

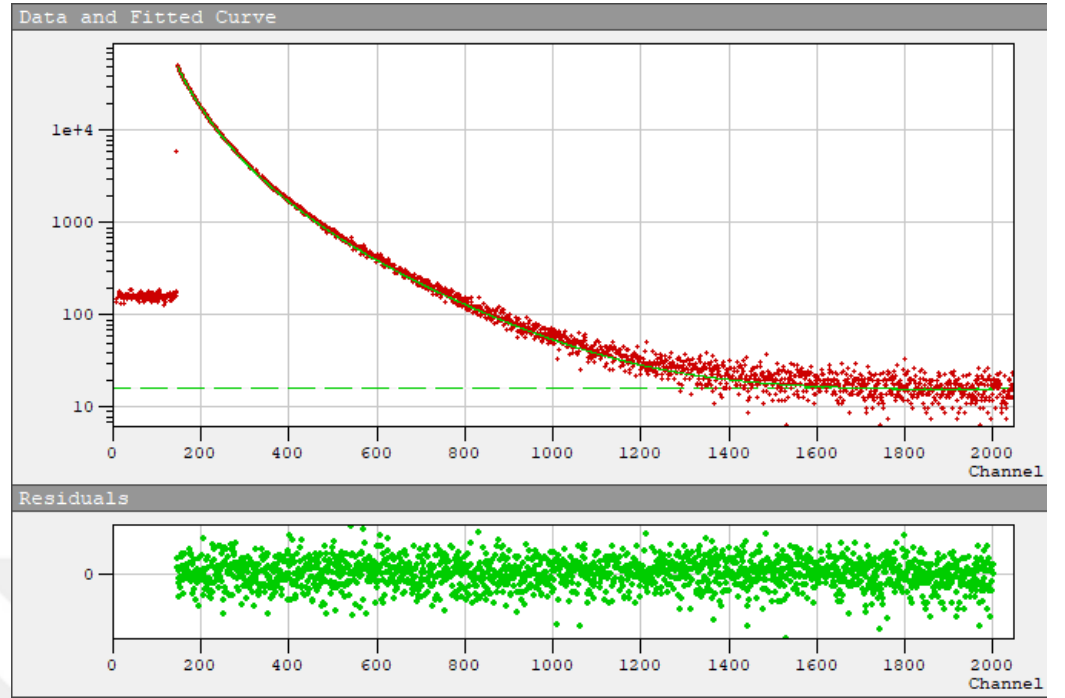
PBS14 İçin Farklı özgenlerde Floresans Ömür Grafikleri



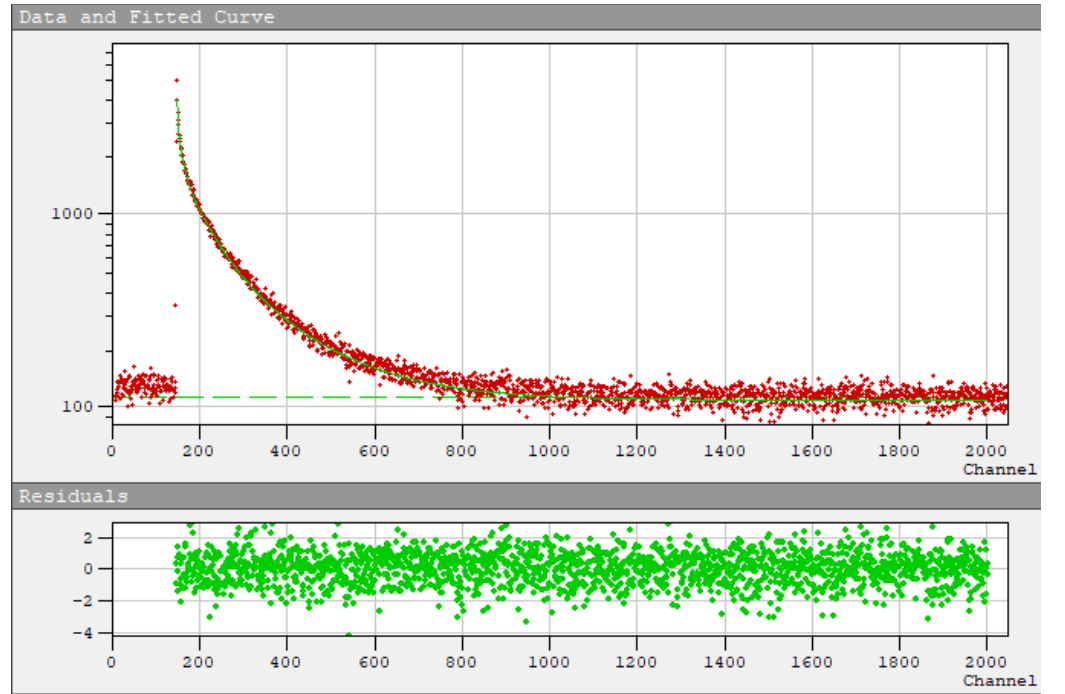
Şekil Ek 2a Kloroform içinde PBS14 floresans ömür grafiği.



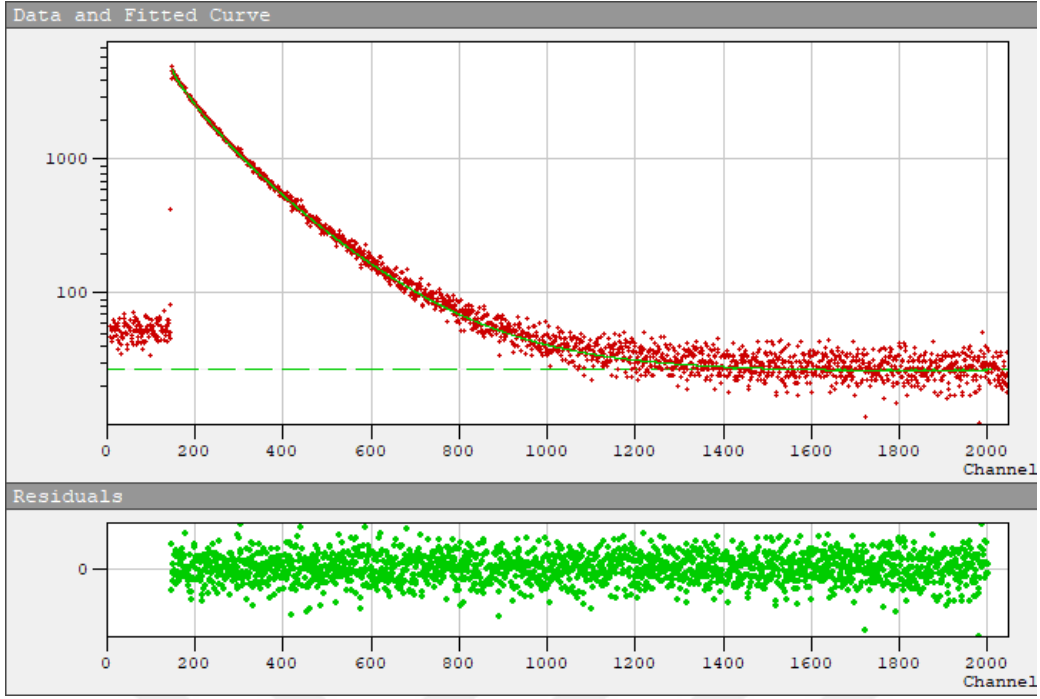
Şekil Ek 2b Klorobenzen içinde PBS14 floresans ömür grafiği.



Şekil Ek 2c Hekzan içinde PBS14 floresans ömür grafiği.

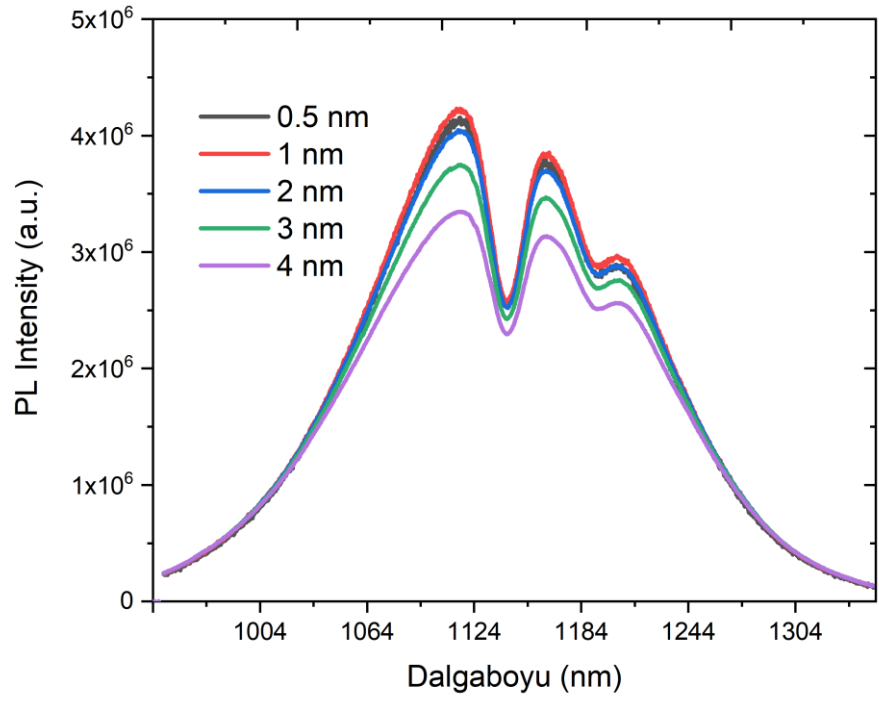


Şekil Ek 2d THF içinde PBS14 floresans ömür grafiği.

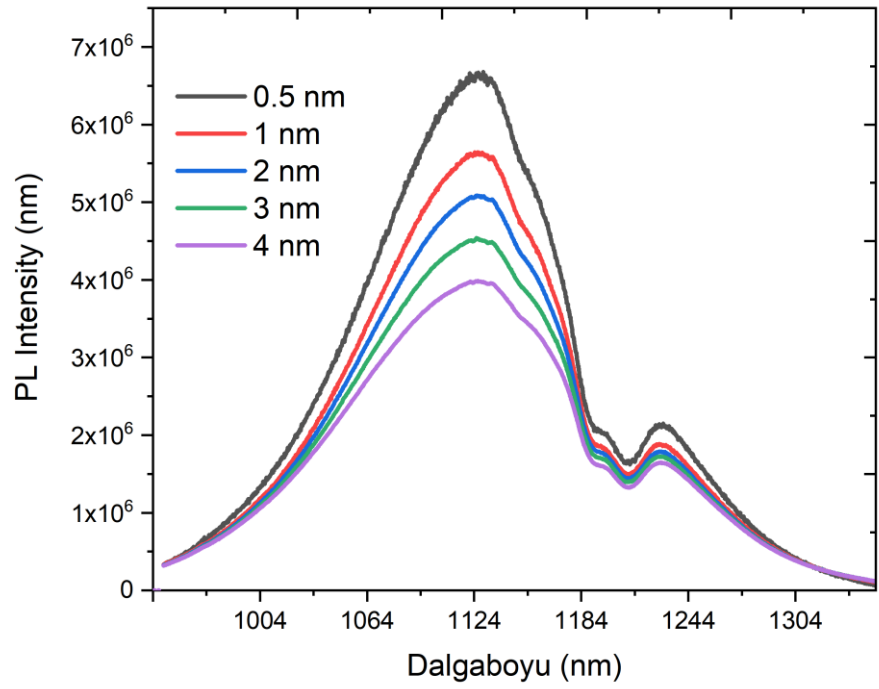


Şekil Ek 2e Toluen içinde PBS14 floresans ömür grafiği.

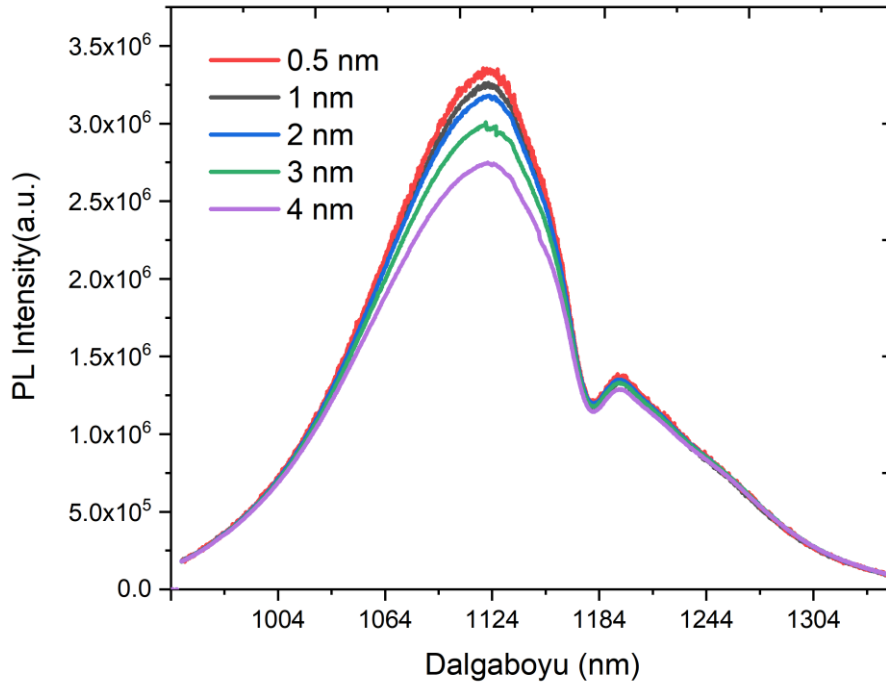
Ek 3 PBS14 İçin Farklı Çözgen ve Slit Aralıklarında Floresans Grafikleri



Şekil Ek 3a Toluene içinde farklı slit aralıklarında PBS14 floresans grafiği.

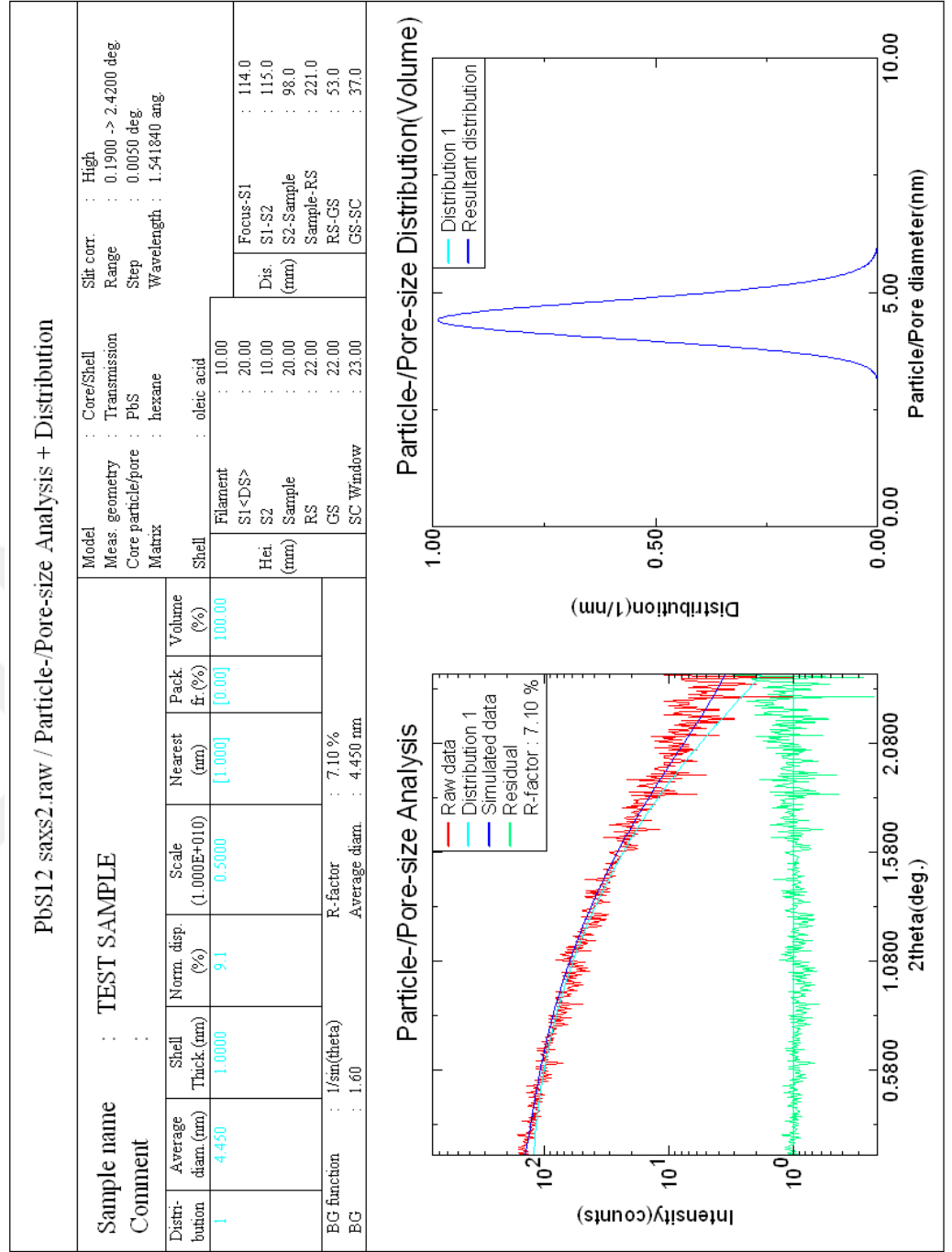


Şekil Ek 3b Hekzan içinde farklı slit aralıklarında PBS14 floresans grafiği.

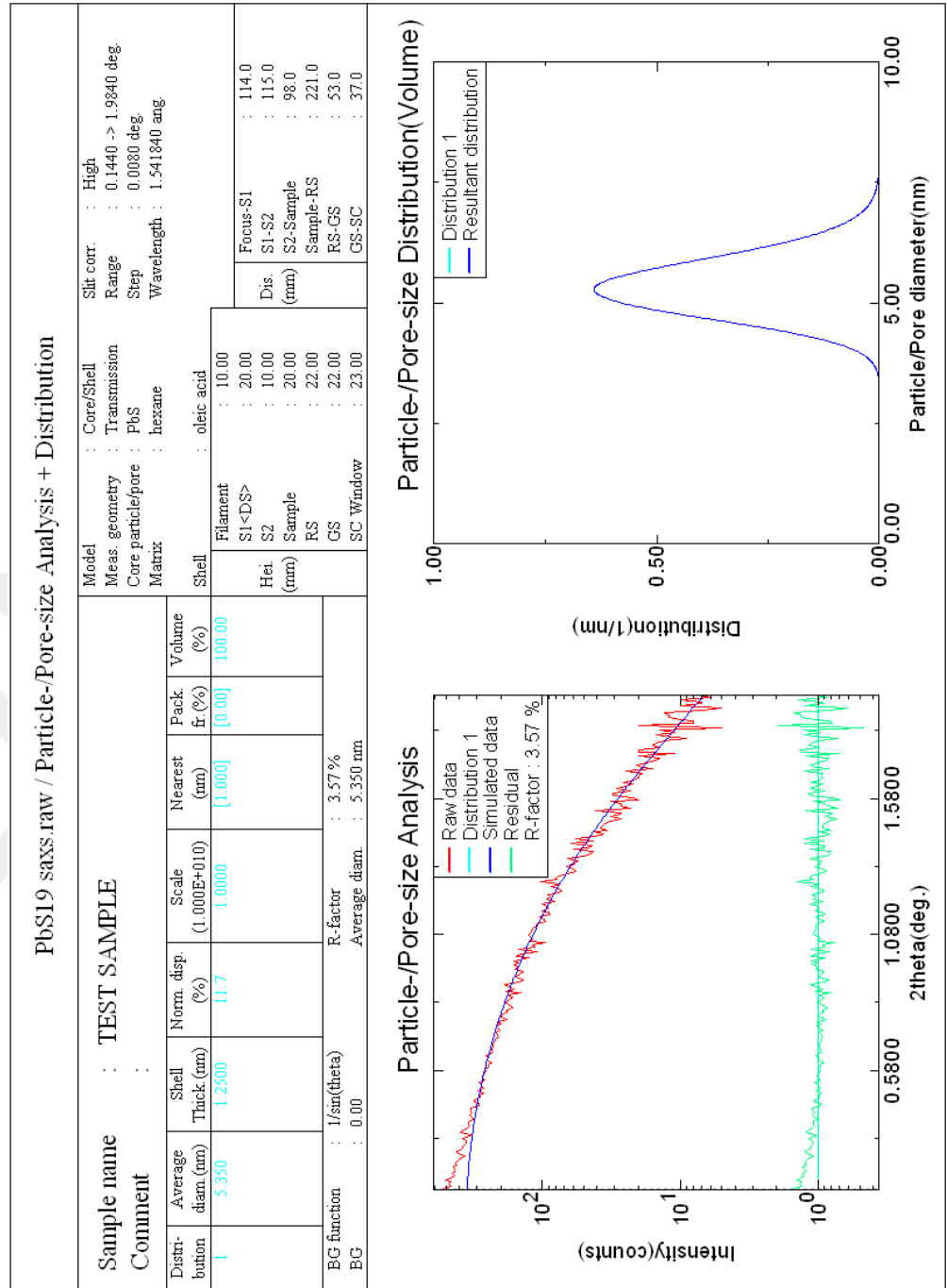


Şekil Ek 3c THF içinde farklı slit aralıklarında PBS14 floresans grafiği.

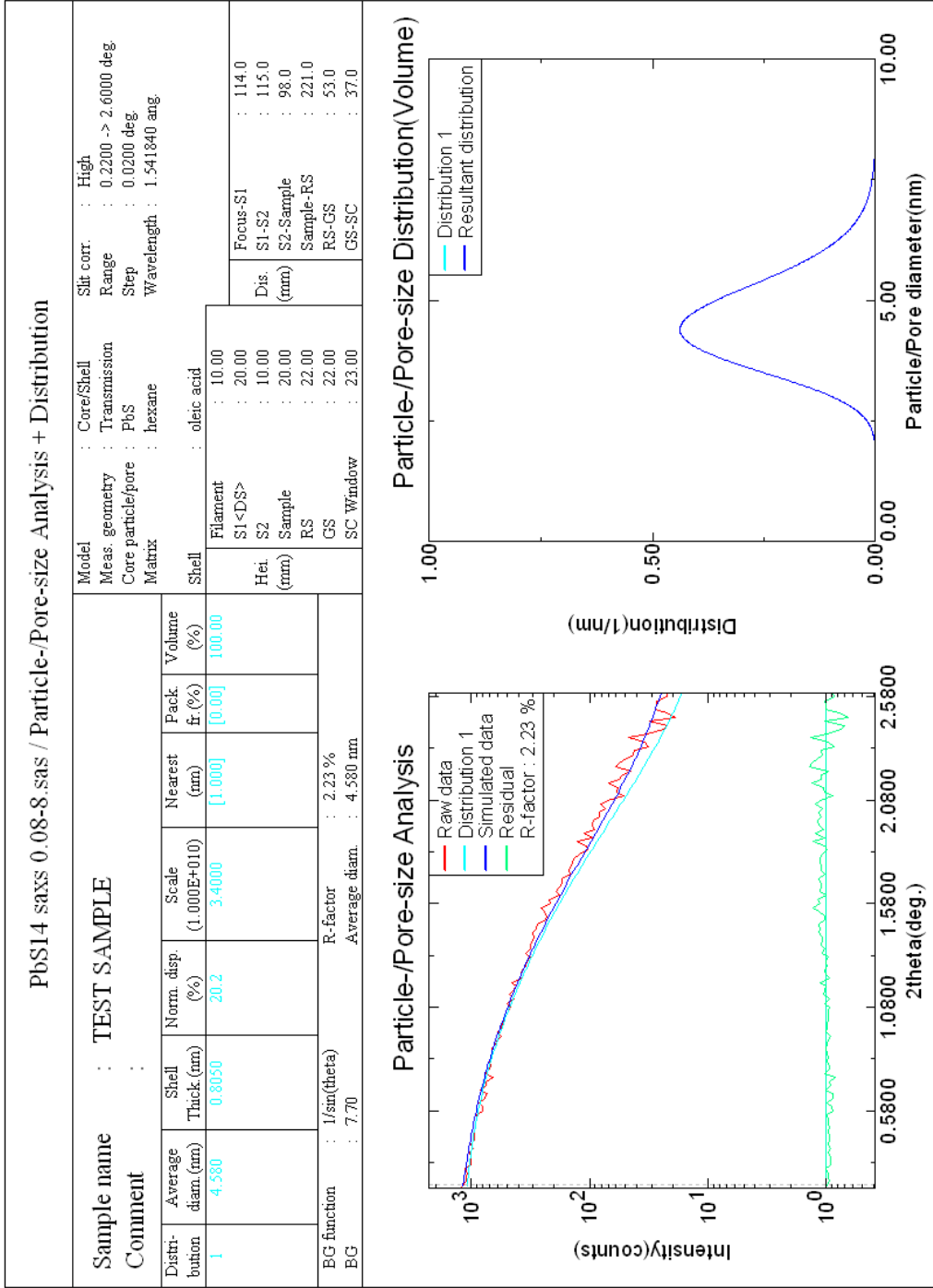
Ek 4 PbS12, PbS14, PbS17 ve PbS19 İçin SAXS Ölçümleri.



Şekil Ek 4a Hekzan içinde PBS12 kuantum noktasının SAXS ölçüm grafiği.

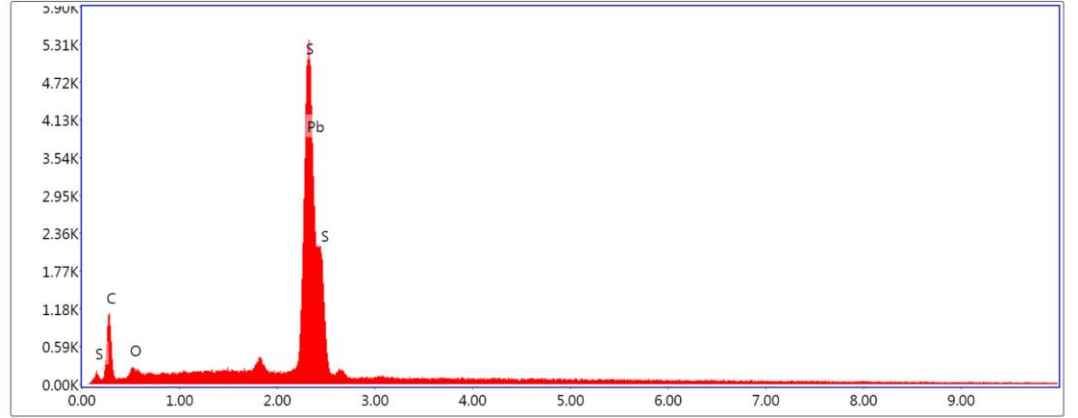


Şekil Ek 4c Hekzan içinde PBS19 kuantum noktasının SAXS ölçüm grafiği.



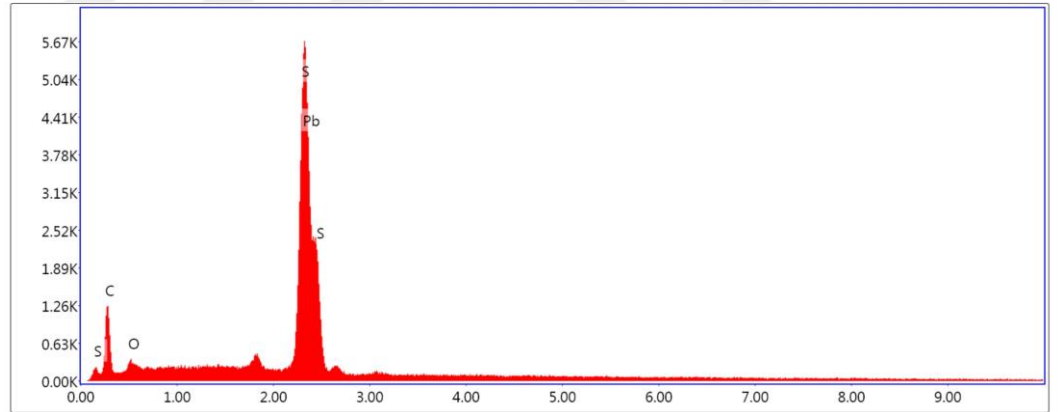
Şekil Ek 4d Hekzan içinde PBS14 kuantum noktasının ikinci SAXS ölçüm grafiği.

Ek 5 PbS14+B13D, PbS14+B14D, PbS14+B44D, PbS14+TPAI, PbS14 (OLA) İçin EDX Analizleri



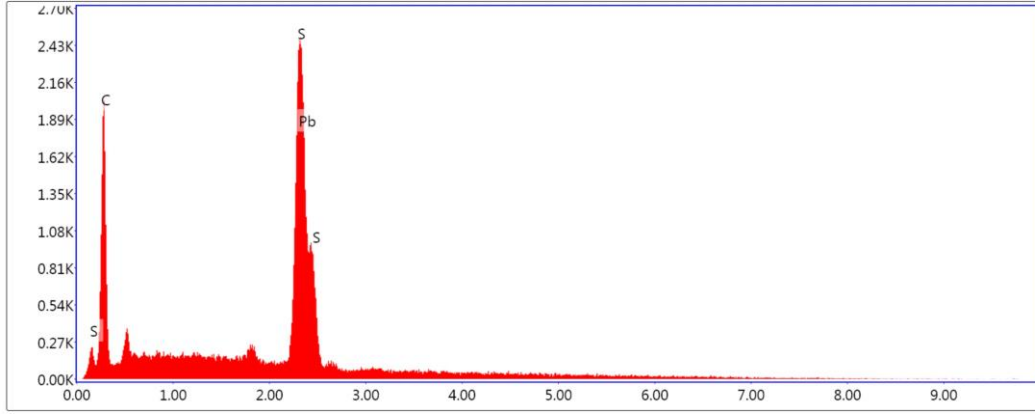
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	16.55	58.01	757.58	11.66	0.0458	1.4586	0.7735	0.1897	1.0000
O K	1.40	3.69	94.48	26.06	0.0037	1.3961	0.7972	0.1910	1.0000
S K	19.50	25.60	3996.97	3.58	0.2141	1.2523	0.8747	0.8726	1.0046
PbM	62.54	12.71	4871.96	3.98	0.5669	0.7916	1.1870	1.1204	1.0217

Şekil Ek 5a PBS14+B13D için EDX analizi



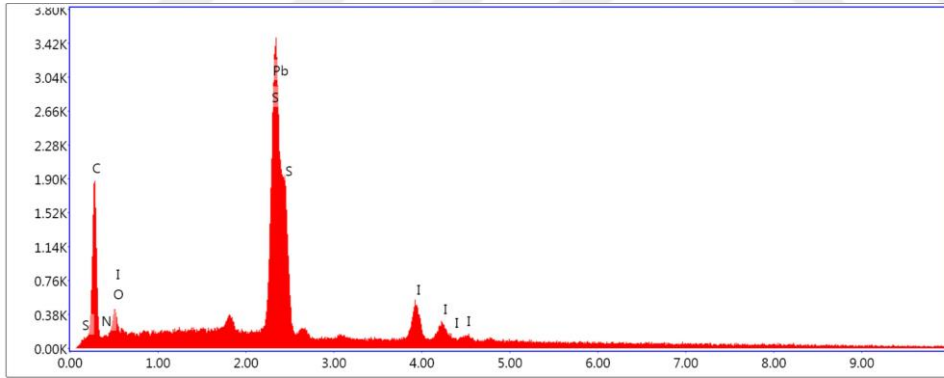
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	16.82	57.57	972.85	10.96	0.0499	1.4557	0.7744	0.2036	1.0000
O K	3.03	7.78	244.39	16.82	0.0082	1.3934	0.7981	0.1943	1.0000
S K	17.30	22.18	4168.16	3.62	0.1893	1.2499	0.8756	0.8712	1.0046
PbM	62.85	12.47	5758.25	4.01	0.5680	0.7901	1.1881	1.1195	1.0216

Şekil Ek 5b PBS14+B14D için EDX analizi



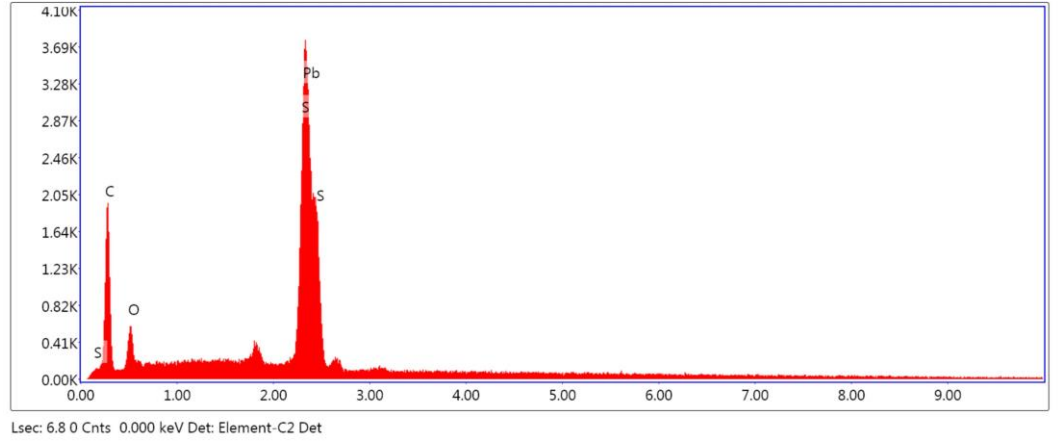
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	43.91	84.74	1289.51	9.81	0.1411	1.2561	0.8539	0.2559	1.0000
S K	14.70	10.63	1517.66	3.47	0.1464	1.0755	0.9525	0.9215	1.0048
PbM	41.39	4.63	1639.42	5.76	0.3441	0.6796	1.2912	1.1957	1.0231

Şekil Ek 5c PBS14+B44D için EDX analizi



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	18.23	67.72	1380.45	9.31	0.0914	1.5031	0.7562	0.3335	1.0000
N K	0.00	0.01	0.15	99.99	0.0000	1.4681	0.7681	0.1712	1.0000
O K	2.29	6.37	169.05	17.46	0.0073	1.4379	0.7791	0.2221	1.0000
S K	5.37	7.47	987.11	7.08	0.0575	1.2904	0.8565	0.8264	1.0054
PbM	56.01	12.06	3987.45	3.44	0.5060	0.8158	1.1624	1.0780	1.0270
I L	18.10	6.36	665.92	10.31	0.1479	0.9128	1.0505	0.8931	1.0025

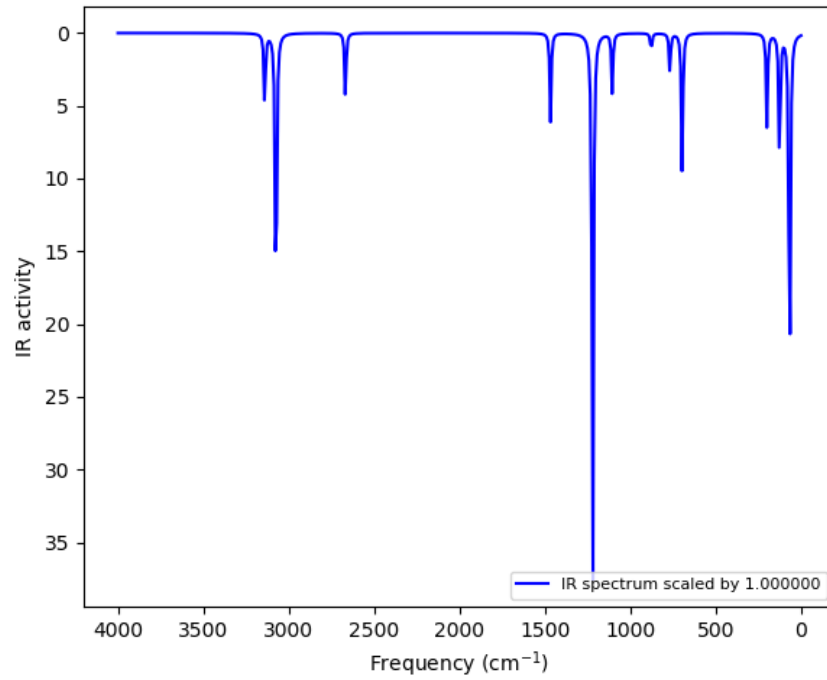
Şekil Ek 5d PBS14+TPAI için EDX analizi



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	R	A	F
C K	21.90	65.90	1429.56	9.36	0.1019	1.4427	0.7771	0.3225	1.0000
O K	7.16	16.17	428.84	12.67	0.0200	1.3812	0.8009	0.2022	1.0000
S K	5.82	6.57	995.27	6.05	0.0627	1.2395	0.8784	0.8650	1.0047
PbM	65.12	11.36	4247.31	4.02	0.5819	0.7835	1.1920	1.1165	1.0212

Şekil Ek 5e PBS14+OLA için EDX analizi

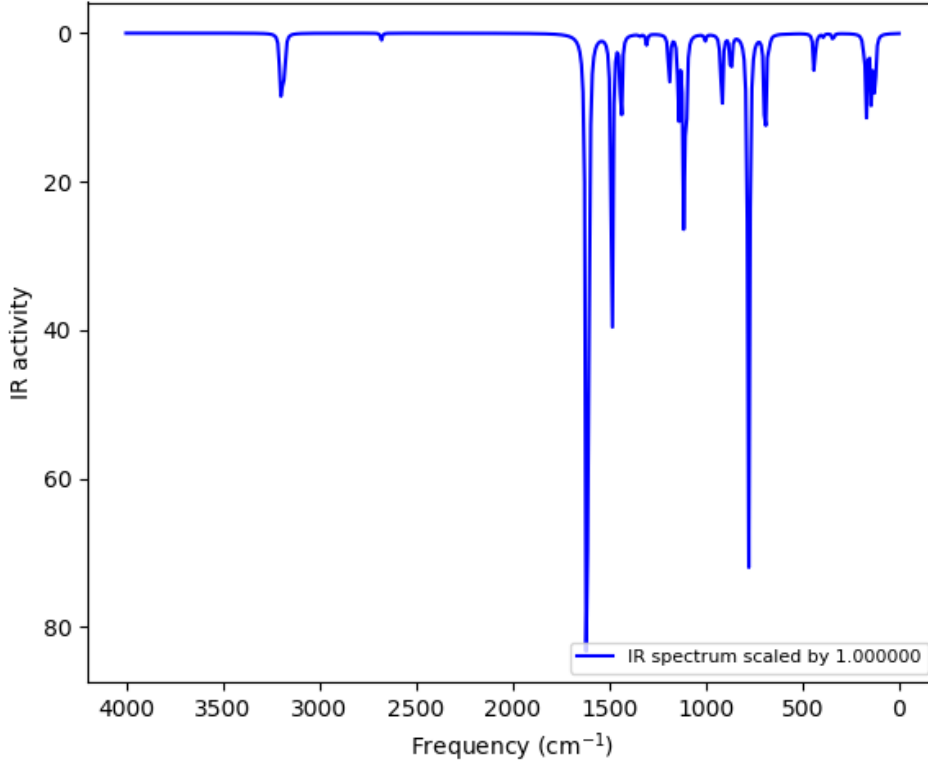
Ek 6 DFT (B3LYP) İle Hesaplanan Molekülerin IR Spektrumu Ve Optimize Molekül Kordinatları



Şekil Ek 6a EDT molekülü için IR spektrumu.

EDT için B3LYP fonksiyonelinde optimize olmuş molekülün koordinatları aşağıda verilmiştir.

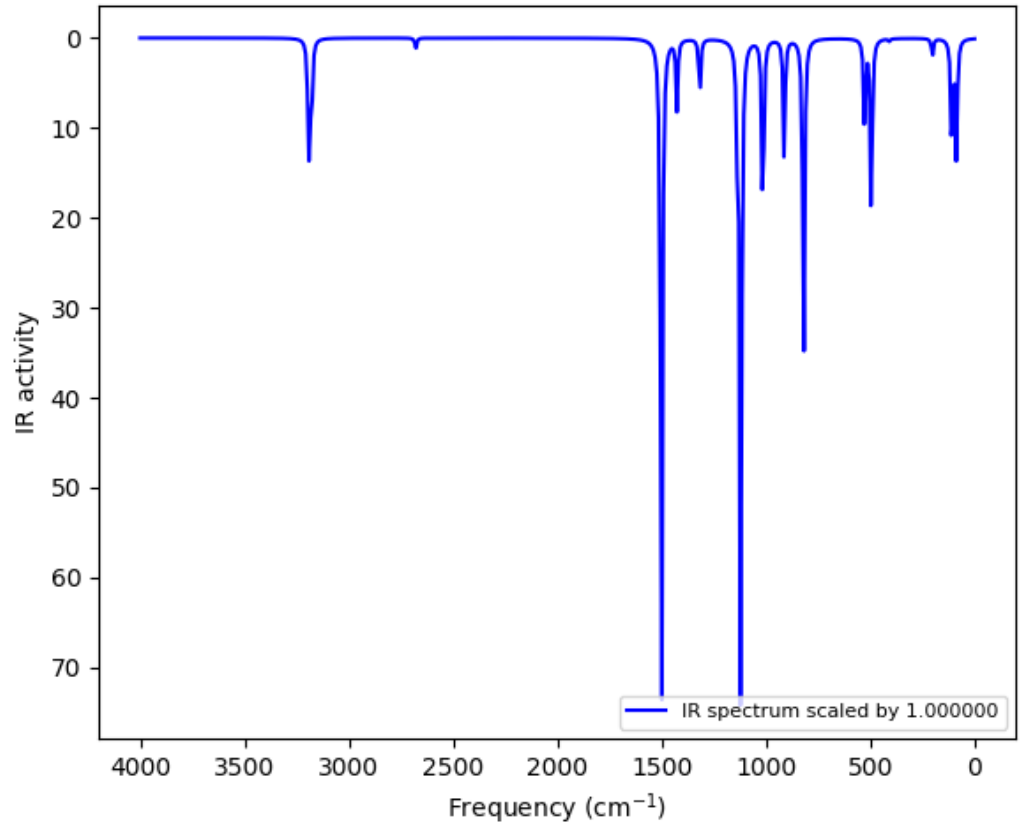
S	2.21199500	-0.15788900	-0.00075300
C	0.50646800	0.57007000	0.00100700
C	-0.50647000	-0.57007700	0.00053700
S	-2.21199300	0.15789200	-0.00088200
H	2.88073500	1.02219500	0.00479700
H	0.38180300	1.19251100	-0.89265600
H	0.38277200	1.19064000	0.89606300
H	-0.38163300	-1.19192200	-0.89351400
H	-0.38295100	-1.19124600	0.89520500
H	-2.88074300	-1.02217400	0.00700300



Şekil Ek 6b B13D molekülü için IR spektrumu.

B13D için B3LYP fonksiyonelinde optimize olmuş molekülün koordinatları aşağıda verilmiştir.

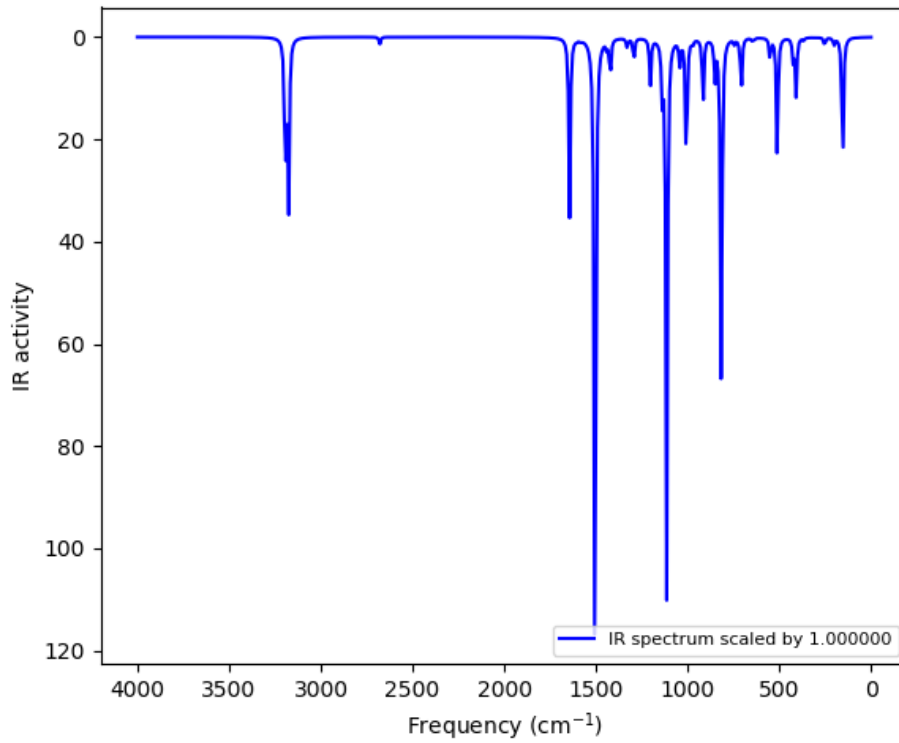
C	1.21799700	1.40737700	-0.00000600
C	1.21461000	0.00569900	0.00003600
C	0.00126700	2.09380600	-0.00001400
C	-1.21447200	1.40826400	-0.00004200
C	0.00000500	-0.69512900	0.00006500
C	-1.21296800	0.00504200	-0.00001200
S	2.71851900	-0.96722600	-0.00004300
S	-2.80013700	-0.82336800	0.00004500
H	2.15614200	1.96093900	-0.00002400
H	0.00180500	3.18441900	-0.00004700
H	-2.15486300	1.95870400	-0.00007300
H	0.00511200	-1.78512900	0.00018400
H	-2.32709300	-2.09315700	-0.00067700
H	3.58613500	0.07337600	0.00043600



Şekil Ek 6c B14D molekülü için IR spektrumu.

B14D için B3LYP fonksiyoneliinde optimize olmuş molekülün koordinatları aşağıda verilmiştir.

C	1.18989200	0.07735000	0.72476600
C	1.22421700	-0.03169400	-0.66635800
C	0.03504400	-0.11013700	-1.40512600
C	-1.18989200	-0.07735000	-0.72476600
C	-1.22421700	0.03169400	0.66635800
C	-0.03504400	0.11013700	1.40512600
S	0.16160400	-0.24854400	-3.18686800
S	-0.16160400	0.24854400	3.18686800
H	2.12899300	0.13685100	1.27481300
H	2.18839200	-0.05513100	-1.17509000
H	-2.12899300	-0.13685100	-1.27481300
H	-2.18839200	0.05513100	1.17509000
H	-1.16806800	-0.28797100	-3.44363800
H	1.16806800	0.28797100	3.44363800

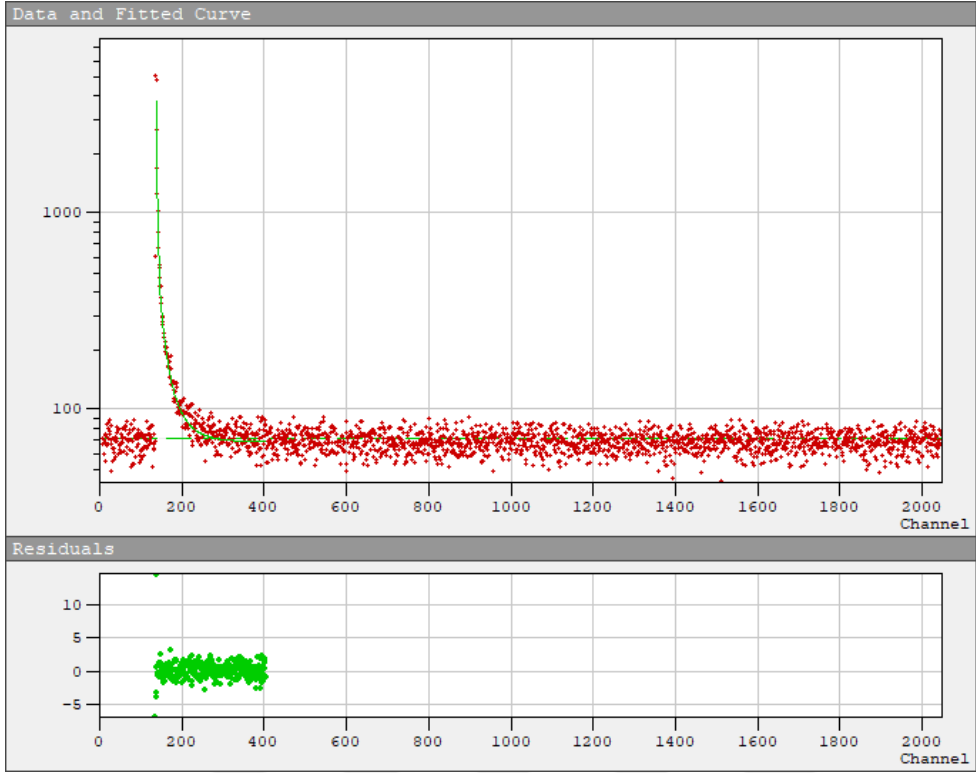


Şekil Ek 6d B44D molekülü için IR spektrumu.

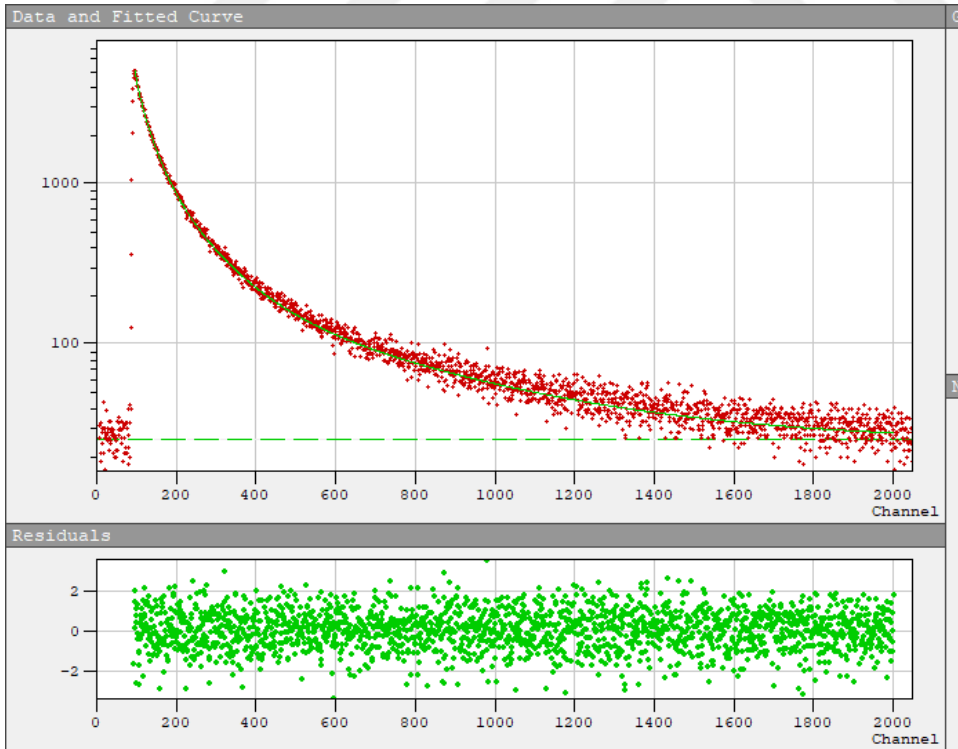
B44D için B3LYP fonksiyonelinde optimize olmuş molekülün koordinatları aşağıda verilmiştir.

S	5.36738900	-0.07665700	-0.02333100
C	3.57907700	0.00103000	-0.00006500
C	2.86807100	1.14604500	0.38494600
C	2.86711400	-1.14441000	-0.38560200
C	1.47286300	-1.13895900	-0.38280600
C	1.47303200	1.13996000	0.38195000
C	0.74185300	0.00077700	-0.00023300
C	-1.47303200	1.13996000	-0.38194900
C	-1.47286300	-1.13895900	0.38280600
C	-2.86711400	-1.14441100	0.38560100
C	-3.57907700	0.00103000	0.00006600
C	-2.86807100	1.14604500	-0.38494500
S	-5.36738900	-0.07665700	0.02333000
C	-0.74185300	0.00077700	0.00023400
H	3.39907400	2.04480500	0.69875000
H	3.40193000	-2.04148000	-0.69896500
H	0.94492200	-2.03394800	-0.71160200
H	0.94540300	2.03518300	0.71096300
H	-0.94540300	2.03518400	-0.71096100
H	-0.94492200	-2.03394900	0.71160100
H	-3.40193000	-2.04148000	0.69896500
H	-3.39907400	2.04480500	-0.69874900
H	-5.59341000	1.19530100	-0.38537300
H	5.59341000	1.19529900	0.38538000

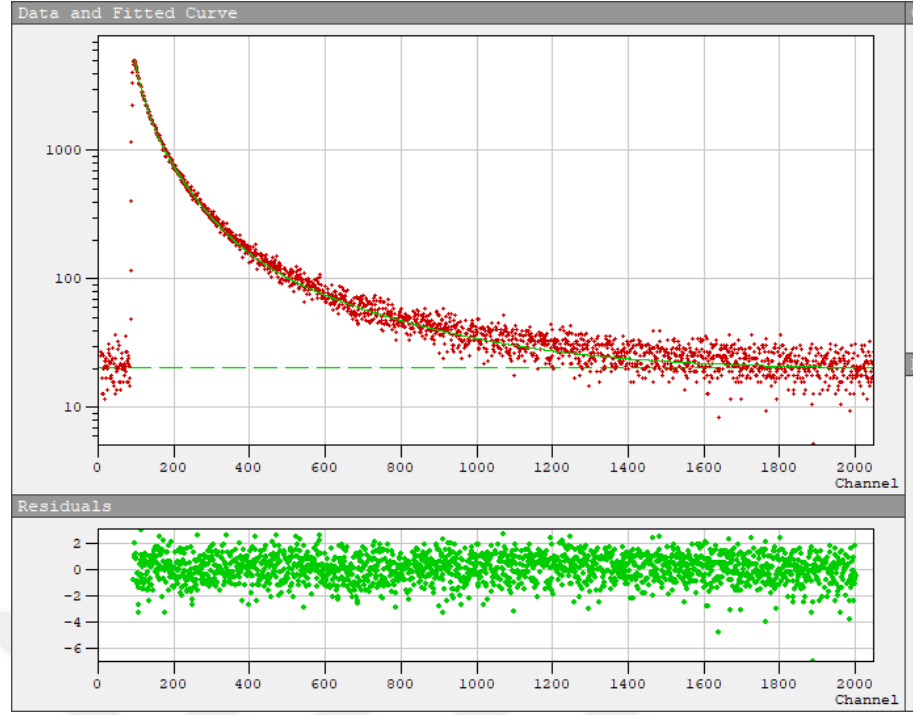
Ek 7 İnce Filmler İçin Floresans Ömür Grafikleri



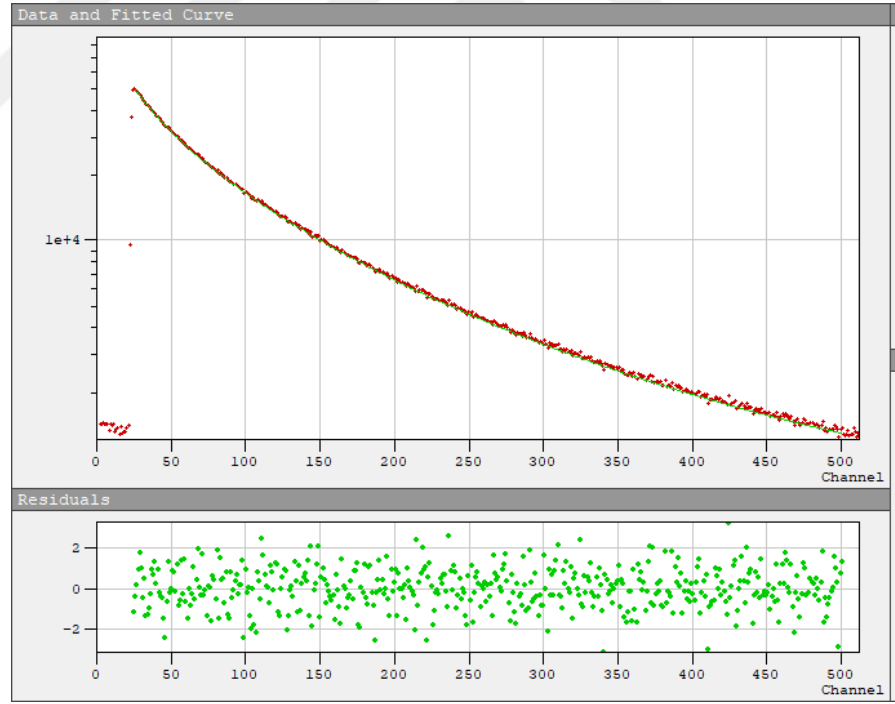
Şekil Ek 7a PBS14+EDT floresans ömür grafiği



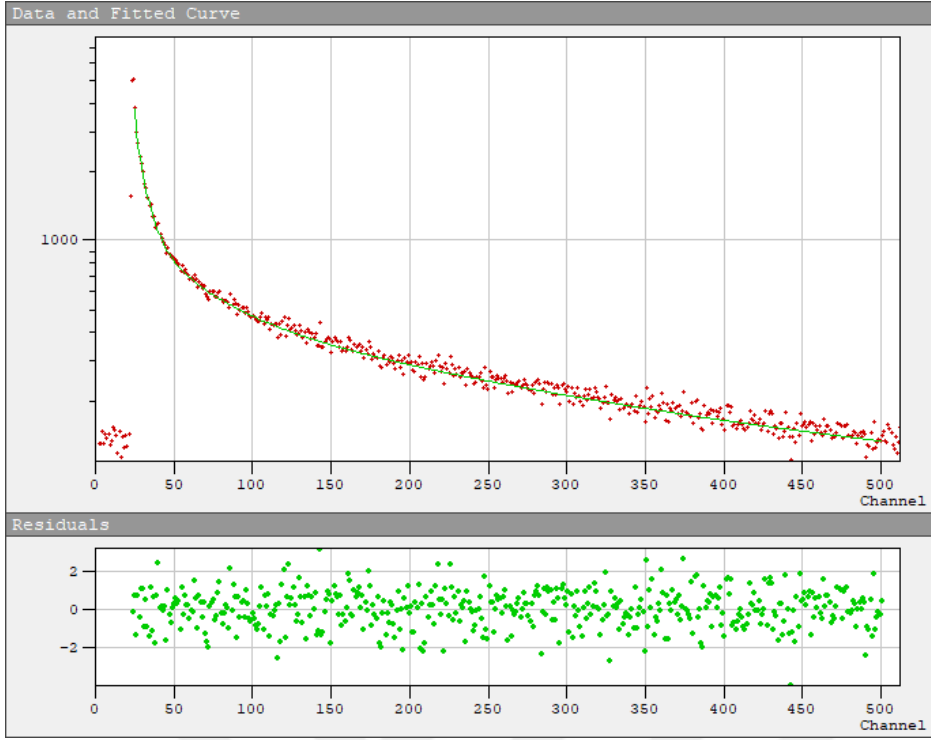
Şekil Ek 7b PBS14+B13D floresans ömür grafiği



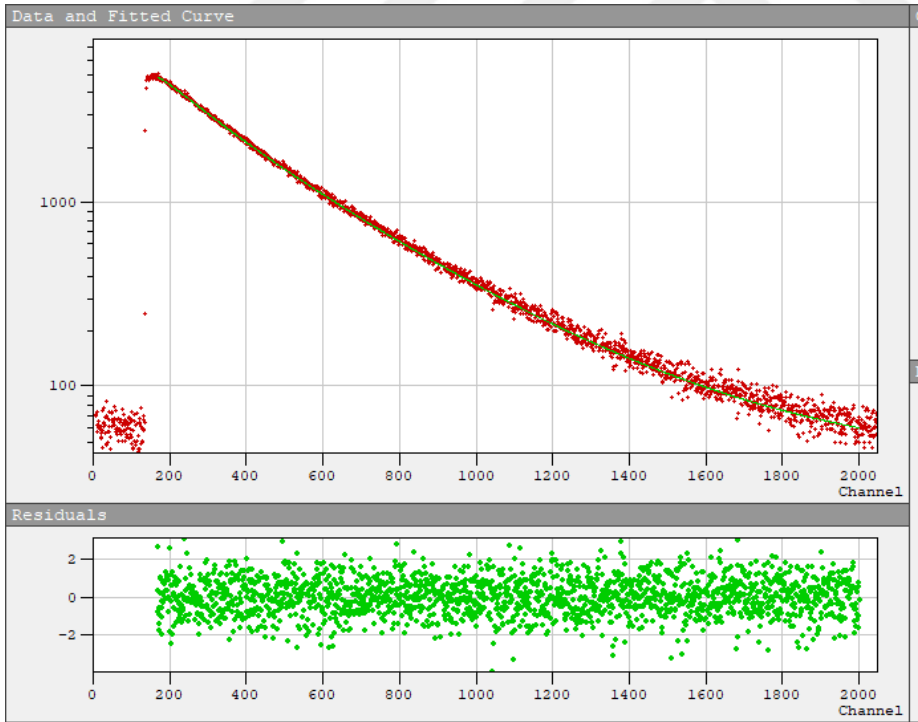
Şekil Ek 7c PBS14+B14D floresans ömür grafiği



Şekil Ek 7d PBS14+B44D floresans ömür grafiği

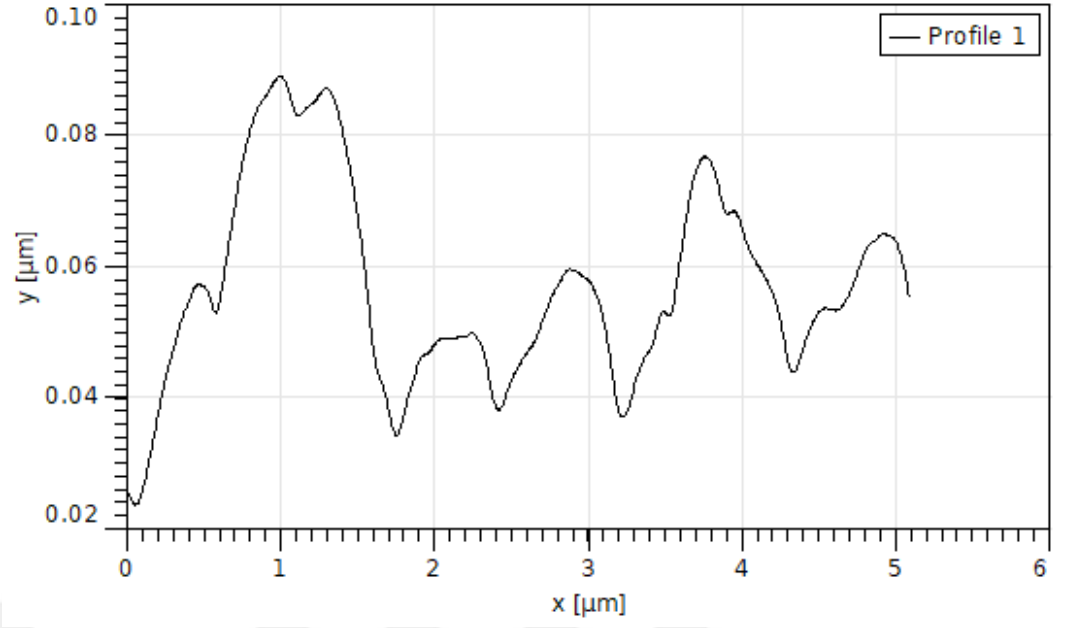


Şekil Ek 7e PBS14+TPAI floresans ömür grafiği

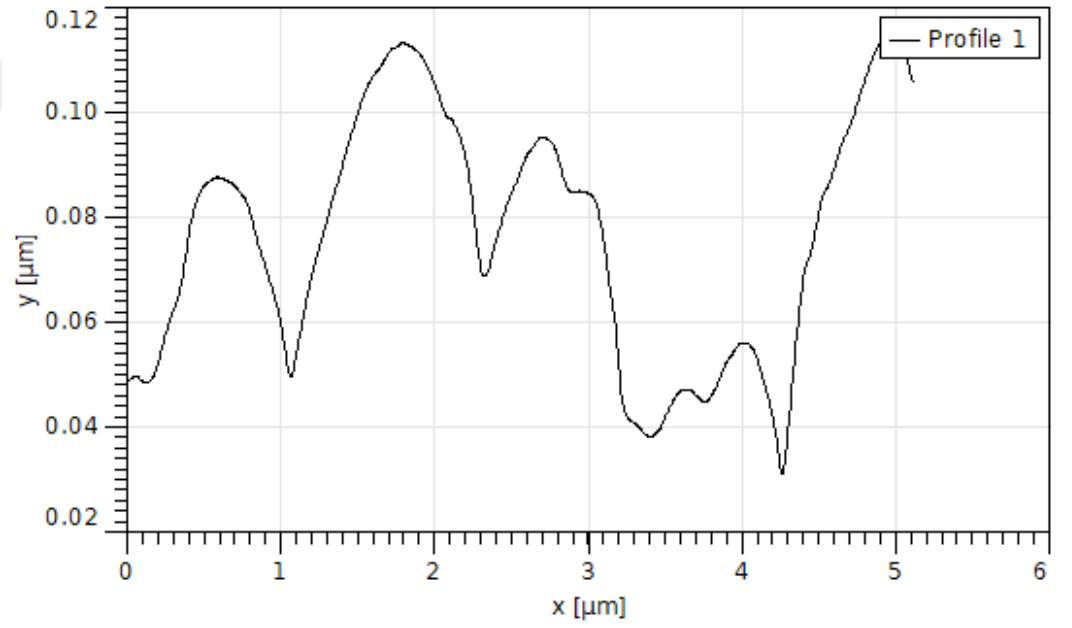


Şekil Ek 7f PBS14+OLA floresans ömür grafiği

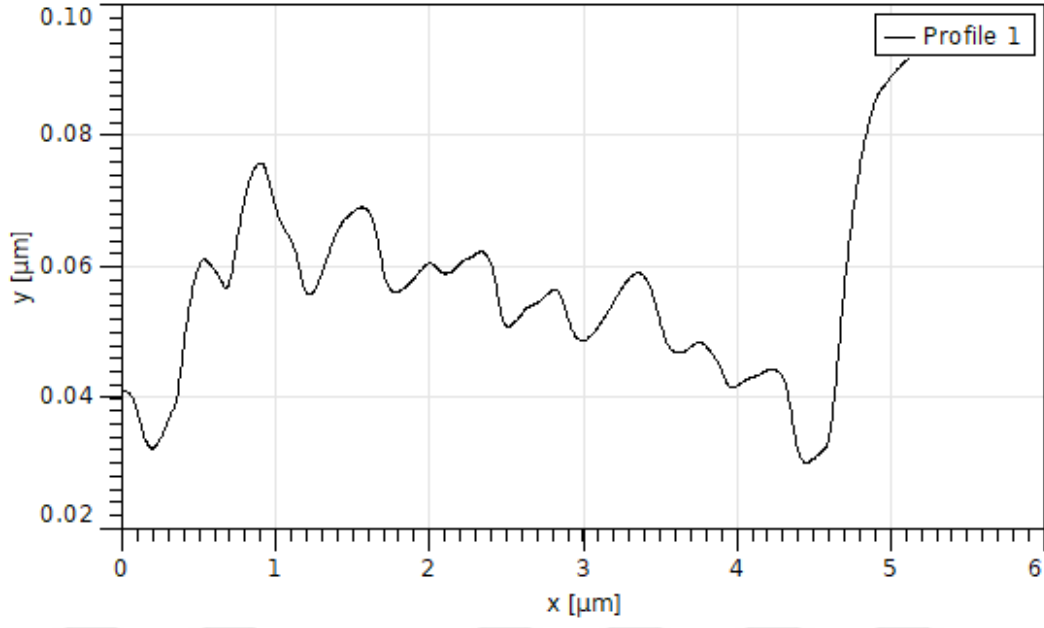
Ek 8 AFM Profil Grafikleri



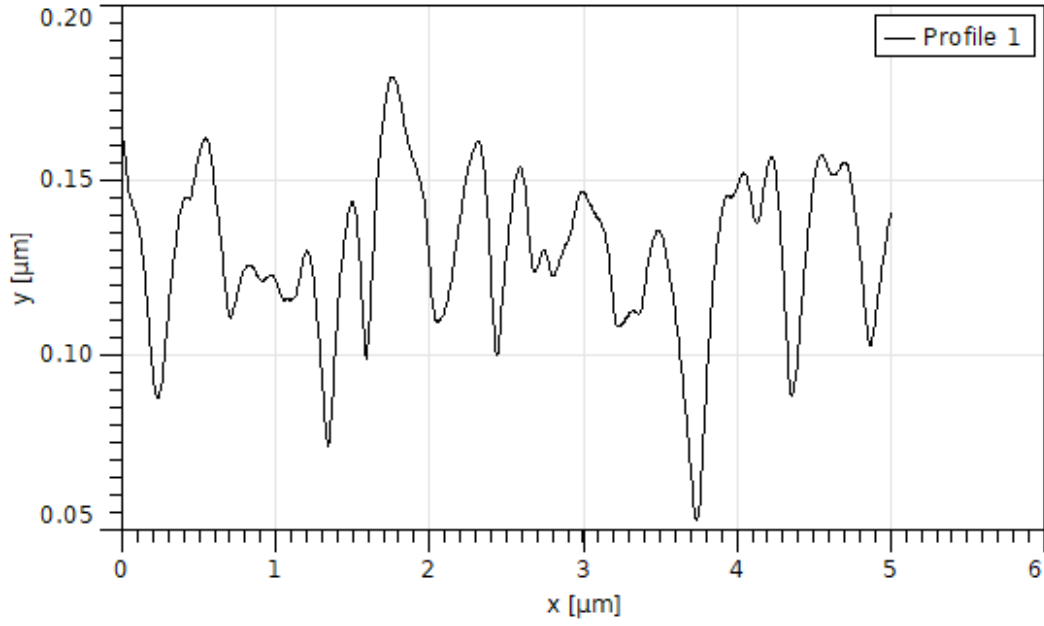
Şekil Ek 8a PbS14+EDT ince filmi için AFM profil grafiği.



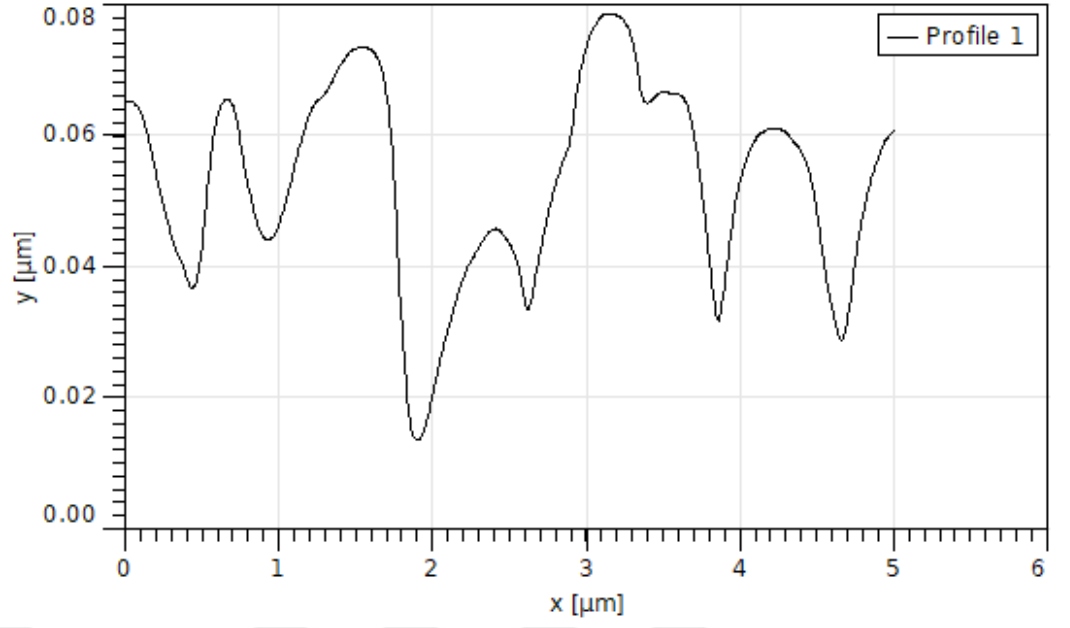
Şekil Ek 8b PbS14+B13D ince filmi için AFM profil grafiği.



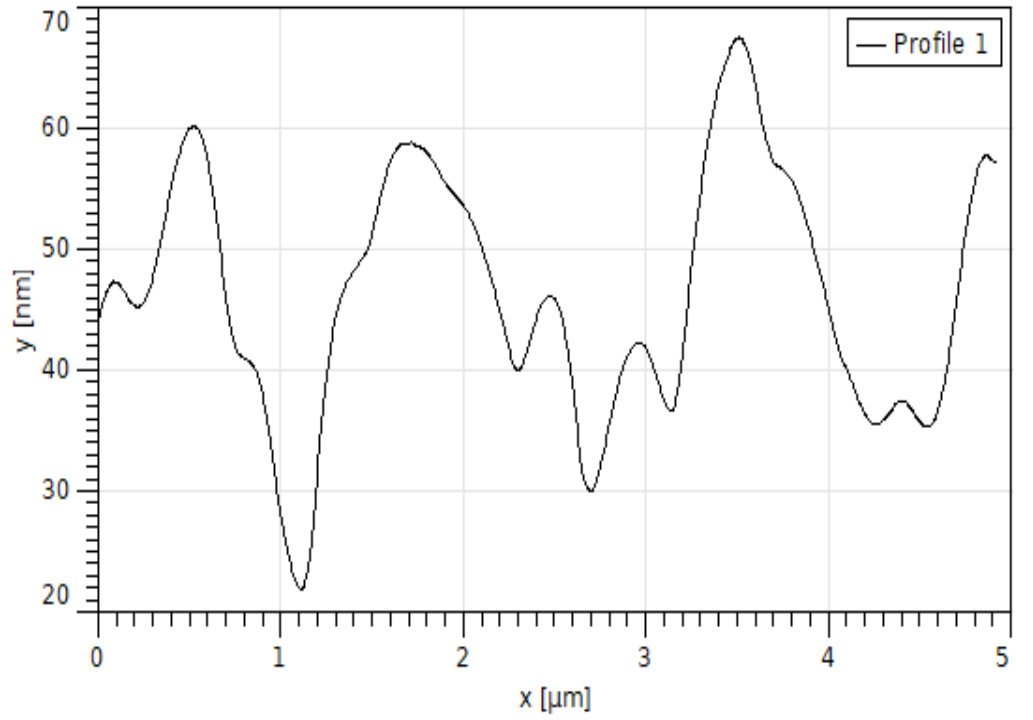
Şekil Ek 8c PbS14+B14D ince filmi için AFM profil grafiği.



Şekil Ek 8d PbS14+B44D ince filmi için AFM profil grafiği.

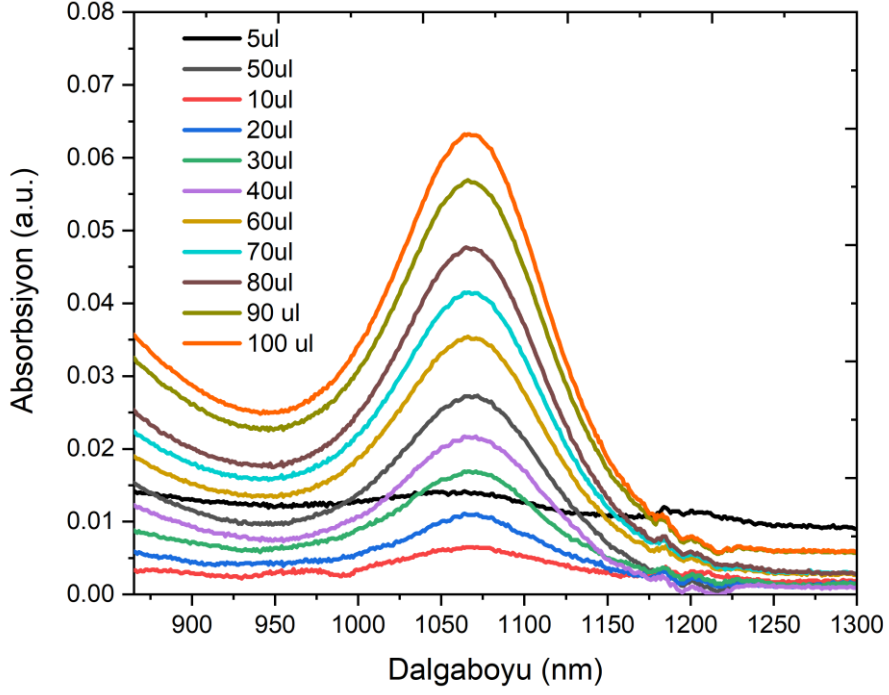


Şekil Ek 8e PbS14+TPAI ince filmi için AFM profil grafiği.

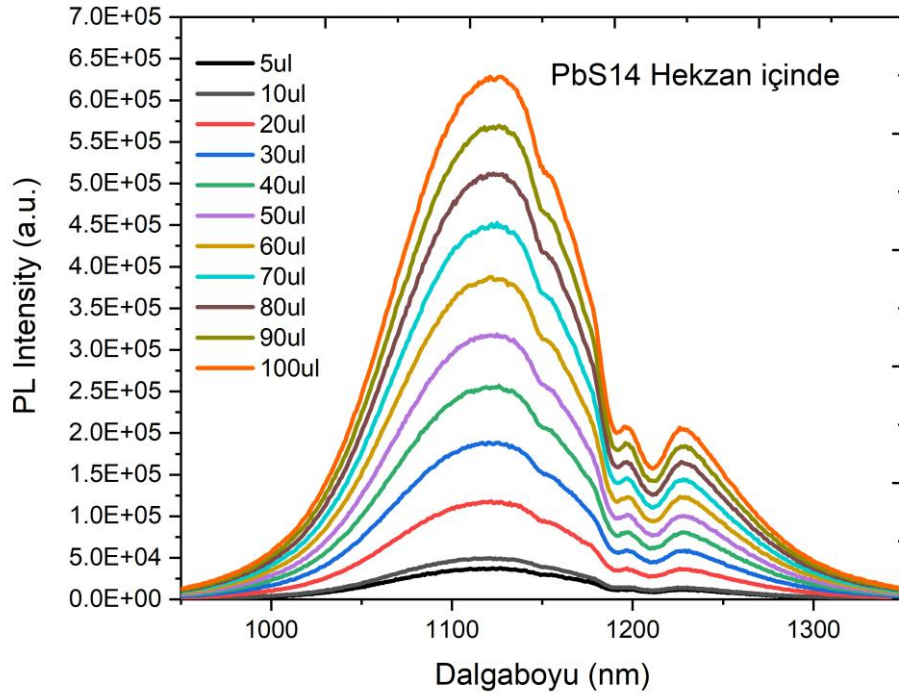


Şekil Ek 8f PbS14+OLA ince filmi için AFM profil grafiği.

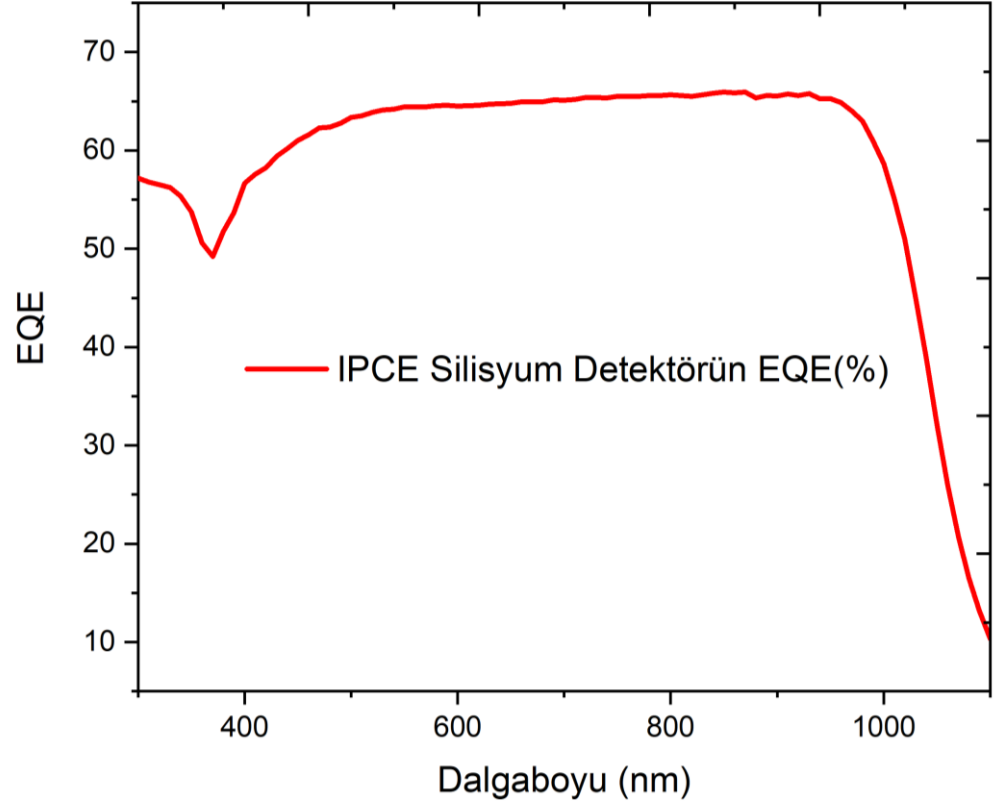
Ek 9 Konsantrasyona Bağlı Absorbsiyon ve Floresans Grafikleri



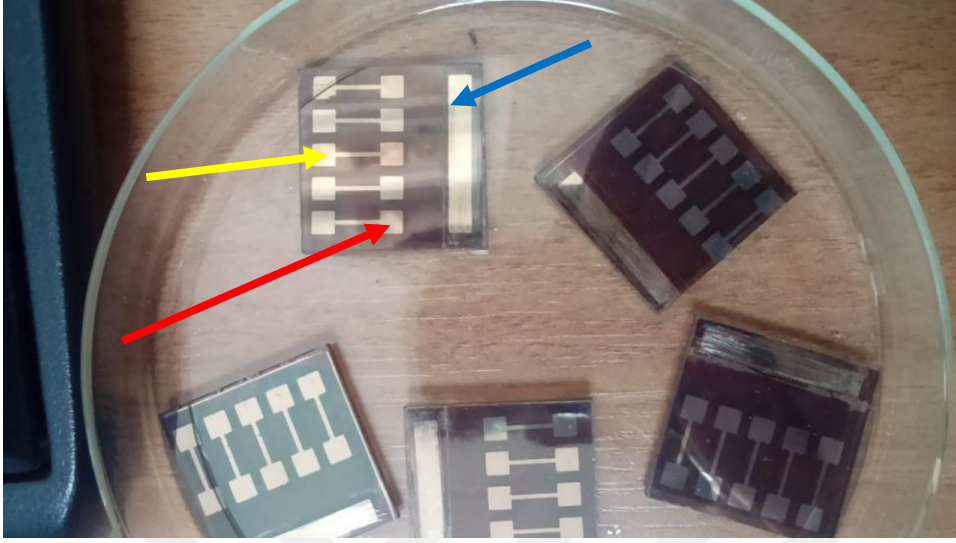
Şekil Ek 9a Hekzan içinde PbS14 kuantum noktasının konsantrasyona bağlı absorpsiyon grafikleri (5 μ l'den 100 μ l'ye kadar PbS14 eklendi).



Şekil Ek 9b Hekzan içinde PbS14 kuantum noktasının konsantrasyona bağlı floresans grafikleri (5 μ l'den 100 μ l'ye kadar PbS14 eklendi).

Ek 10 Silisyum Detektörü (RC-S10-A) EQE Grafiği

Şekil Ek 10a IPCE Silisyum detektör için EQE ölçüm grafiği.

Ek 11 Güneş Hücrelerinin Gerçek Resmi

Şekil Ek 11a PbS14 kuantum noktasıyla üretilen güneş hücreleri. Tek bir güneş hücresi üzerinde 5 farklı aktif alan bulunmaktadır. 2.5 cm^2 olan güneş hücrelerinin ortasındaki küçük kareler (0.09 cm^2) aktif alanları (kırmızı okla gösterilen), diğer kareler ise kontakları gösterir (mavi ve sarı çizgiler).