



**BOYA DUYARLI GÜNEŞ GÖZELERİNDE
KARŞIT ELEKTROT OLARAK KULLANILAN
TEK TABAKA GRAFEN ÜZERİNDE
BÜYÜTÜLMÜŞ CuInSe_2 İNCE FİLMLERİNİN
KARAKTERİSTİKLERİNİN**

İNCELENMESİ

Adem AKDAĞ

Doktora Tezi

Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı

Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ

Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ

2020

(Her Hakkı Saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANA BİLİM DALI

**BOYA DUYARLI GÜNEŞ GÖZELERİNDE KARŞIT ELEKTROT OLARAK
KULLANILAN TEK TABAKA GRAFEN ÜZERİNDE BÜYÜTÜLMÜŞ CuInSe_2 İNCE
FİLMLERİNİN KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ**

(Investigation of the Characteristics of CuInSe_2 Thin Films on a Single Layer Graphene Used
as a Counter Electrode in dye-Sensitized Solar Cells)

DOKTORA TEZİ

Adem AKDAĞ

Danışman: Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ
İkinci Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ

Erzurum
Ekim, 2020

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

**BOYA DUYARLI GÜNEŞ GÖZELERİNDE KARŞIT ELEKTROT OLARAK
KULLANILAN TEK TABAKA GRAFEN ÜZERİNDE BÜYÜTÜLMÜŞ CuInSe₂ İNCE
FİLMLERİNİN KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Doç.Dr.Erdal SÖNMEZ danışmanlığında, Adem AKDAĞ tarafından hazırlanan bu çalışma, 22/10/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı Nanaomalzeme Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof.Dr.Songül DUMAN <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>
Danışman:	Doç.Dr.Erdal SÖNMEZ <i>Atatürk Üniversitesi</i>
Jüri Üyesi:	Prof.Dr.Mehmet ERTUĞRUL <i>Atatürk Üniversitesi</i>
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Betül GÜZELDİR <i>Atatürk Üniversitesi</i>
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Oğuz DOĞAN <i>Necmettin Erbakan Üniversitesi</i>
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Süleyman KERLİ <i>Kahramanmaraş İstiklal Üniversitesi</i>
İkinci Tez Danışmanı	Dr. Öğr.Üyesi Mücahit YILMAZ <i>Necmettin Erbakan Üniversitesi</i>

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

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

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma,Ulusal Bilim, Teknoloji ve Yenilik Stratejisi (UBTYS) ile 2211/C Yurt içi lisansüstü burs programı kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Graduate School of Natural and
Applied Sciences

T.C.

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak *Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ* danışmanlığında sunulan “**BOYA DUYARLI GÜNEŞ GÖZELERİNDE KARŞIT ELEKTROT OLARAK KULLANILAN TEK TABAKA GRAFEN ÜZERİNDE BÜYÜTÜLMÜŞ CuInSe₂ İNCE FİLMLERİNİN KARAKTERİSTİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	2	30
Kuramsal Temeller	1	30
Materyal ve Yöntem	4	35
Bulgular	4	20
Tartışma	4	20
Tezin Geneli	4	25

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

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Adem AKDAĞ	Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ
22.10.2020	22.10.2020
İmza:	İmza:

* Tez ile ilgili YÖKTEZ'de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

Not: Bu form, Tezin son şekline uygun olarak bilgisayar ortamında doldurulmalı, çıktısı imzalanıp Tezin sonuna eklenmelidir.

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmalarım süresince engin bilgi birikimi ve tecrübeleriyle bana her konuda rehberlik eden, çalışma azmi ve sabrı ile bana akademik hayatı sevdiren, bana örnek olan, çalışmalarımın her aşamasında yenilikçi fikirleri ile bana destek veren ayrıca akademik çalışmalarımın haricinde de bana her konuda yol gösteren değerli danışman hocam sayın Doç.Dr. Erdal Sönmez'e tüm içtenliğim ile teşekkürlerimi sunarım. Doktora eğitimim boyunca engin bilgi birikimini benimle cömertçe paylaşarak tez çalışmama ciddi katkılar sağlayan ve bu süre boyunca hem akademik hem de sivil hayatta bana örnek olan kıymetli danışman hocam Dr.Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Mühendislik Fakültesi bünyesinde bulunan Nanoteknoloji Ar-Ge laboratuvarındaki arkadaşlara doktora çalışmalarım boyunca verdikleri desteklerden dolayı teşekkürlerimi sunuyorum.

Doktora çalışmalarım için gerekli olan alt yapıyı kullanımına sunan Atatürk Üniversitesi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi ve Necmettin Erbakan Üniversitesine ve beni doktora eğitimim boyunca maddi olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK) teşekkürlerimi sunuyorum.

Elektrokimyasal deney süreçlerinde, grafen üretimi, aktarımı ve karakterizasyonu çalışmaları için laboratuvarını sınırsız bir şekilde kullanımına sunan ve bilgi birikimini cömertçe paylaşan Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ'a özellikle teşekkürlerimi sunuyorum. Ayrıca grafen ile alakalı çalışmalarında bana yardımcı olan Ahmet Burak SARIGÜNEY, Ayşe KARATAŞ, Varol Gürkan ACAR ve Remzi DAĞ'a da yardımlarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim. Doktora çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Dr.Öğr. Üyesi Mahir GÜLEN'e verdiği katkılardan dolayı sonsuz teşekkürlerimi özellikle sunuyorum.

Doktora çalışmalarım süresince verdikleri önerilerle tez çalışmalarına sağladıkları katkılardan dolayı Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL ve Prof. Dr. Songül DUMAN hocalarıma teşekkürlerimi arz ediyorum.

Eğitim hayatım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen başta anneme, babama ve kardeşlerime olmak üzere diğer tüm aile bireylerine sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Adem AKDAĞ

ÖZET

DOKTORA TEZİ

BOYA DUYARLI GÜNEŞ GÖZELERİNDE KARŞIT ELEKTROT OLARAK KULLANILAN TEK TABAKA GRAFEN ÜZERİNDE BÜYÜTÜLMÜŞ CuInSe_2 İNCE FİLMLERİNİN KARAKTERİSTİKLERİNİN

İNCELENMESİ

Adem AKDAĞ

Danışman: Doç. Dr. Erdal SÖNMEZ

İkinci Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Mücahit YILMAZ

Amaç: Bu çalışmada, Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) yöntemi ile tek tabaka grafen oluşturulması, kalkopirit ailesinden CuInSe_2 (CIS) ince filmin elektrokimyasal olarak üretilmesi ve boya ile duyarlılaştırılmış güneş gözesinde (BDGG) karşıt elektrot olarak kullanılması amaçlanmıştır.

Yöntem: CIS ince filmleri 60 s, 120 s, 240 s, 360 s, 480 s ve 600 s gibi farklı zamanlarda elektrokimyasal yöntemle $-0,67$ V potansiyel altında üretilmiştir. Fotoelektrot olarak kullanılacak olan TiO_2 ince film, yarıiletken bir tabaka olacak şekilde FTO kaplı cam üzerinde Doktor Blade yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu fotoelektrotlar, N719 kimyasal boyayla kaplanmıştır. Solüsyon şeklinde bir elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır.

Bulgular: Yapılan XRD, Raman, AFM ve SEM analizleri sonucunda CIS ince filmlerin üretildiği ispatlanmıştır. Ardından hazırlanan bileşenler uygun şekilde bir araya getirilerek BDGG hazırlanmıştır. Üretilen gözelerin akım-voltaj (J-V) karakteristik ölçümleri 1000 W/cm^2 ışık yoğunluklarında yapılmıştır. Yapılan çalışmada güneş gözesi olarak en iyi verim $J_{sc} = 11,88 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,695 \text{ V}$, F.F. = $0,537$ ve $\eta = \% 4,44$ 480 s süre ile üretilen ince filmde elde edilmiştir. Daha sonra bu güneş gözesinin verimini arttırmak için CVD yöntemi ile üretilen tek tabaka grafen kullanılmıştır. CVD metodu ile üretilen tek tabaka grafen FTO üzerine aktarılmıştır. Bu yapının üzerine elektrokimyasal yöntem ile 480 s süresince $-0,67 \text{ V}$ 'luk potansiyel altında CIS ince filmi oluşturulmuştur.

Sonuç: Bu çalışma sonucunda CIS/Grafen/FTO yapısı elde edilmiştir. Yapılan güneş gözesi karakteristikleri ile bu yapının BDGG olarak verimi CIS ince filme göre daha iyi olduğu $J_{sc} = 14,63 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0,706 \text{ V}$, F.F. = $0,565$ ve $\eta = \% 5,83$ sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Boya ile Duyarlılaştırılmış Güneş Gözesi, Elektrokimyasal Sistem, Grafen, Karşıt Elektrot, Nanokompozit, Kalkopirit, CuInSe_2 (CIS).

Ekim 2020, 112 Sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

INVESTIGATION OF THE CHARACTERISTICS OF CuInSe_2 THIN FILMS ON A SINGLE LAYER GRAPHENE USED AS A COUNTER ELECTRODE IN DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Erdal SÖNMEZ

Co-supervisor: Assist. Prof. Dr. Mücahit YILMAZ

Purpose: In this study, it is aimed to grow single layer graphene by Chemical Vapor Deposition (CVD) method, to produce CuInSe_2 (CIS) thin film from chalcopyrite family electrochemically and to use it as counter electrode in dye sensitized solar cell (BDGG).

Method: CuInSe_2 (CIS) thin films were produced at different times such as 60 s, 120 s, 240 s, 360 s, 480 s and 600 s by electrochemical method under -0.67 V potential. TiO_2 thin film to be used as photoelectrode was prepared as a semiconductor layer on FTO coated glass by doctor blade method. These photoelectrodes are coated with N719 chemical paint. An electrolyte solution was then prepared in the form of a solution.

Findings: As a result of XRD, Raman, AFM and SEM analyzes, it has been proved that the CIS thin film is produced. Subsequently, DSSC was prepared by combining the prepared ingredients properly. Current-voltage (J-V) characteristic measurements of the produced cells were made at 1000 W/cm^2 light intensity. In the study, the best efficiency as a solar cell was $J_{sc}=11.88 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.695 \text{ V}$, $F.F.=0.537$ and $\eta=4.44 \%$ was obtained from thin film produced for 480 s. Later, single layer graphene produced by Chemical Vapor Deposition (CVD) method was used to increase the efficiency of this solar cell. Single layer graphene produced by CVD method was transferred onto FTO. CIS thin film was formed under -0.67 V potential for 480 s by electrochemical method on this structure.

Results: As a result, CIS/Graphene/FTO structure was obtained. With the characteristics of the solar cell made, the efficiency of this structure as DSSC was better than the CIS thin film, $J_{sc}=14.63 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=0.706 \text{ V}$, $F.F.=0.565$ and $\eta=5.83 \%$ were concluded.

Keywords: Dye-Sensitized Solar Cells, Electrochemical System, Graphene, Counter Electrot, Nanocomposites, Chalcopyrite, CuInSe_2 (CIS).

October 2020, 112 Pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ.....	xi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
GİRİŞ.....	1
Fotovoltaiklerin Kısa Tarihi.....	1
Güneş Gözesi Çeşitleri.....	4
Tek kristal ve polikristal silisyum güneş gözeleri.....	4
İnce film güneş gözeleri	5
Fotoelektrokimyasal güneş gözeleri.....	6
Boya ile duyarlılaştırılmış güneş gözesi	6
CuInSe ₂	7
CuInSe ₂ tabanlı yapılar	7
Grafenin özellikleri	12
Grafenin yapısı	13
Grafen büyütme yöntemleri	13
Grafenin elektriksel özellikleri.....	14
Grafenin optik özellikleri	15
KURAMSAL TEMELLER.....	17
Boya Duyarlı Güneş Gözesinin Yapısı	17
Transparant (şeffaf) iletken altlık.....	17
Bir fotoelektrot olarak geniş bant aralıklı nanoyapılı yarıiletken ince film	18
Fotoduyarlastırıcı/boya	21
Redoks elektrolit	23
Karşıt elektrot.....	24
BDGG'nin Çalışma Prensibi.....	24
BDGG'lerin performansını belirlemek için temel parametreler	26
BDGG'ler için karakterizasyon teknikleri.	27

MATERYAL METOD	30
Nanomateriyallerin Karakterizasyon Teknikleri	30
X-ışını kırınımı (XRD).....	30
Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)	31
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	33
UV-Vis-NIR absorpsiyon spektrofotometresi	34
Raman spektroskopisi	35
Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektroskopisi	37
Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)	38
Elektrokimyasal Biriktirme Sistemi (ECD)	39
Alttaş flor katkılı kalay oksit (FTO) temizlenmesi	41
Karşıt elektrodun hazırlanması	42
Kimyasal buhar biriktirme metodu (CVD)	43
Grafenin hazırlanması ya da kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen sentezi.....	45
Grafen transferi	47
Boyanın ve elektrolitin hazırlanması	50
Fotoanot hazırlanması	52
ARAŞTIRMA BULGULARI	54
CuInSe ₂ İnce Filminin Sentez Sonuçları.....	54
X-ışınları kırınımı (XRD) analiz sonuçları	54
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçları	57
Raman spektroskopisi analiz sonuçları	60
X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi	61
Fourier dönüşümü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) analizi	62
UV-Vis-NIR Analiz Sonuçları	63
Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizi	67
Tek Tabaka Grafen (SLG) Sentez Sonuçları	70
SLG Raman spektroskopisi analizi	70
SLG Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM) Spektroskopisi ve Seçilmiş Alan Elektron Kırınımı (SAED) Analizleri.....	72
CuInSe ₂ Karşıt Elektrodunun Analiz Sonuçları.....	74
Akım-voltaj (I-V) analizi	74
Gelen fotonu akıma dönüştürme verimliliği (IPCE) analizi	76
Akım yoğunluğu kararlılığı analizi	77
Fotoakımın zamana karşı geçici yanıt analizi	78

Açık devre voltaj bozunumu analizi	80
TARTIŞMA ve SONUÇ	82
REFERANSLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	97



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Fotovoltaik verim dönüşümünün gelişim süreci	3
Şekil 2. BDGG'nin gerçek hayatta kullanımı (üstte) G24: mobil cihazlar için güneş enerjisi şarjı (altta) Solaronix'in İsviçre'deki EPFL'deki SwissTech Kongre Merkezi'ndeki çok renkli şeffaf fotovoltaik cephe	7
Şekil 3. Grafen kafes birim hücrelerini gösteren diyagram	13
Şekil 4. Dirac konilerini gösteren Fermi yüzeyi ve grafenin sıfır bant aralıklı yapısı	15
Şekil 5. Nanoyapılı TiO_2 tabaka ile kaplanmadan önce ve kaplandıktan sonra iletken bir cam elektrodun geçirgenliği.	18
Şekil 6. (a) TiO_2 anataz ve rutil düzeninin üç boyutlu temsili. (b) TiO_2 anataz ve rutil fazların XRD deseni	19
Şekil 7. TiO_2 nanopartiküllerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü.	20
Şekil 8. (a) 3-boyutlu rastgele paketlenmiş TiO_2 nanopartiküllerinde ve (b) hizalı tek boyutlu TiO_2 nanotüplerinde yük transfer yollarının gösterilmesi.....	21
Şekil 9. BDGG'lerde kullanılan ve % 10'dan fazla göze verimliliği veren bazı Ru-polipiridil boyaları örnekleri. TBA = tetra-n-bütillamonyum.	22
Şekil 10. BDGG'nin çalışma prensibinin şematik görüntüsü.	25
Şekil 11. Bir BDGG'nin I-V grafiği karakteristiği.....	27
Şekil 12. X-ışını kırınımının şematik gösterimi.	30
Şekil 13. Geçirimli Elektron Mikroskobunun şematik gösterimi.....	32
Şekil 14. Taramalı Elektron Mikroskobunun (SEM) şematik gösterimi.....	33
Şekil 15. İletim modunda UV-Vis-NIR absorpsiyon spektrofotometresi şematik gösterimi ..	34
Şekil 16. Raman spektrometrisinin şematik gösterimi.....	36
Şekil 17. Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) spektrometresinin Michelson interferometresi şeklinde şematik gösterimi.....	37
Şekil 18. Atomik kuvvet mikroskobunun şematik gösterimi	38
Şekil 19. İnce filmlerin elektrokimyasal biriktirilme yöntemi şematik diyagramı.	40
Şekil 20. Grafen sentezi için CVD sistemi.....	45
Şekil 21. Bakır folyoların CVD grafen sistemine yüklenmesi.....	46
Şekil 22. Grafenin herhangi bir alt tabakaya aktarma işleminin şematik diyagramı	48
Şekil 23. Rutenyum, organik boyaların farklı formları.	51
Şekil 24. a) tavlınmamış b) tavlınmış CIS ince filmlerinin XRD grafikleri	55
Şekil 25. CIS ince filmlerinin SEM (60 s - 600 s arası) görüntüleri	59
Şekil 26. CIS ince filmlerinin Raman spektroskopisi grafikleri	60

Şekil 27. a) CIS ince filminin b) Cu elementinin c) In elementinin d) Se elementinin XPS grafikleri.....	62
Şekil 28. CIS ince filmlerinin Fourier dönüşümü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) grafikleri.....	63
Şekil 29. CIS ince filmlerinin a) geçirgenlik b) soğurma c) bant aralığı grafikleri	64
Şekil 30. CIS ince filmlerinin AFM görüntüleri (sol: 2-boyutlu ve sağ: 3-boyutlu).....	68
Şekil 31. Cu altlığa aktarılan tipik bir geniş alan grafen filminin Raman spektrumu.....	71
Şekil 32. Tek tabaka grafen (SLG) numunesinin Raman spektrumu.....	71
Şekil 33. Tek tabaka grafen (SLG) numunesinin TEM ve SAED görüntüleri	73
Şekil 34. CIS ince filmlerinin ve 480 s/SLG ince filminin akım-voltaj (I-V) grafikleri.....	74
Şekil 35. CIS ince filmlerinin gelen fotonu akıma dönüştürme verimliliği (IPCE) grafikleri.....	77
Şekil 36. CIS ve CIS/SLG ince filmlerinin akım yoğunluğu kararlılığı grafikleri	78
Şekil 37. CIS ve CIS/SLG ince filmlerinin fotoakımının zamana karşı geçici yanıtı grafikleri.....	79
Şekil 38. CIS ve CIS/SLG ince filmlerinin açık devre voltaj bozunumu (OCVD) grafikleri.....	80

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Oluşturulan bazı yarıiletken teknoloji tabanlı ince film güneş gözeleri ve verimleri	4
Tablo 2. Scherrer formülü ile yarı yükseklikte tam genişlik değerleri ve kristalite boyutları	57
Tablo 3. CIS ince filmlerinin AFM analiz değerleri.....	70
Tablo 4. Farklı sürelerdeki karşıt elektrotlarla hazırlanan BDGG'lerin fotovoltaiik parametreleri	76



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ACN	Asetonitril
AM	Hava Kütlesi
a-Si	Amorf Silisyum
BDGG	Boya ile Duyarlılaştırılmış Güneş Gözesi
CB	İletkenlik Bandı
CdS	Kadmiyum Sülfür
CdTe	Kadmiyum Tellür
CE	Karşıt Elektrot
Cu(In,Ga)Se ₂ (CIGS)	Bakır (İndiyum, Galyum) Diselenid
Cu ₂ S	Bakır Sülfür
CuInSe ₂ (CIS)	Bakır İndiyum Diselenid
CuSO ₄	Bakır Sülfat
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
DI	Deiyonize Su
D _n	Difüzyon Katsayısı
ECD	Elektrokimyasal Biriktirme Sistemi
eV	Elektronvolt
Fe(NO ₃) ₃	Demir Nitrat
FeCl ₃	Demir Klorür
FF	Fill (Dolum) Faktörü
Fotovoltaik	PV
FTO	Flor Kalay Oksit
GaAs	Galyum Arsenik
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
H ₂ SeO ₃	Selenozik Asit
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
HNO ₃	Nitrik Asit
In ₂ (SO ₄) ₃	İndiyum Sülfat
InP	İndiyum Fosfat
IPA	İzoproponal Alkol
IPCE	Olaydaki Foton-Elektron Dönüşüm Etkinliği
I _{sc}	Kısa Devre Fotoakımı

ITO	İndiyum Kalay Oksit
J_{sc}	Fotoakım Yoğunluğu
K_2SO_4	Potasyum Sülfat
L_n	Difüzyon Uzunluğu
MFC	Kütle Akış Kontrolörleri
MW	Mega Watt
nm	Nanometre
$(NH_4)_2S_2O_8$	Amonyum Persülfat
NP	Nanopartikül
PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
RE	Referans Elektrot
R_s	Seri Direnç
R_{sh}	Shunt Direnci
SLG	Tek Tabaka Grafen
SnO_2	Kalay Oksit
TCO	Şeffaf İletken Oksit
TIP	Titanyum Tetraizo Propoksit
TiO_2	Titanyum Dioksit
V_{oc}	Açık Devre Gerilimi
WE	Çalışma Elektrodu
η	Eta (Dönüşüm Verimliliği)
λ	Dalgaboyu
Ω	Ohm

GİRİŞ

Fotovoltaik teknolojisi, kaynağı güneş enerjisi olduğundan dünya enerji talebini karşılayacak gelecek vaat eden alternatif enerji kaynağıdır. Herhangi bir zamanda atmosferin daha üst kısmından gelen 174 petawatt'lık güneş radyasyonu dünya yüzeyine ulaşır. Bahsedilen bu değer dünyadaki bütün insanların bütün bir yıl boyunca kullanabilecekleri tüm enerjiden daha fazladır. Bu radyasyonunun, dünyanın atmosferini geçtikten sonra neredeyse yarısı görünür elektromanyetik spektrum ve geri kalan yarısının çoğu kızılötesi spektrumda ve küçük bir kısmı da ultraviyole radyasyonu şeklindedir. Bu enerji iklimleri ve dünyadaki bütün yaşamı destekler.

Fotovoltaik gözeler genel olarak yarıiletken malzemeden üretilmektedirler. Güneş ışığı bu maddeler tarafından absorbe edildiği zaman, elektronlar bağlı bulundukları atomlardan ayrılarak madde içinde serbest dolaşmaya başlarlar ve böylece bir elektrik akımı oluşur. Bir güneş gözesinin performansı verimi ile ölçülmektedir. Aldığı enerjinin yüzde kaçını kullanılabilir elektriğe dönüştürdüğü, verimi belirleyen en önemli parametredir. Verim, panel üzerine düşen fotonların enerjisinin, oluşan gerilime oranı olarak tanımlanabilir. Hücre, belli dalga boylarındaki ışığı elektriğe dönüştürülebilir. Çünkü belli bir enerjinin üzerindeki dalga boyuna karşılık gelen ışık demeti (özellikle UV) gerekli enerjiyi sağlayabilir. Geriye kalanın büyük miktarı, hücreyi oluşturan madde tarafından ya soğurulmakta ya da yansıtılmaktadır. Dolayısıyla sıradan bir güneş gözesinin verimi günümüzde %15 civarındadır. Yani; aldığı enerjinin yaklaşık altıda birini elektriğe çevirebilmektedir. Laboratuvar koşullarında ise % 40'lar civarında verim elde edilmektedir.

Fotovoltaiklerin Kısa Tarihi

1839 yılında, 19 yaşındaki Fransız fizikçi Edmond Becquerel ışık-enerji dönüşümünü ortaya koydu. Becquerel bir elektrolit içindeki iki elektrodun ışığa maruz kaldığında küçük çaplı bir elektrik akımı ürettiğini fark etti (Becquerel 1839). Sonradan bu olay 'Fotovoltaik (PV) etki' olarak adlandırıldı. 1873 yılında, selenyumun fotoiletkenliği Willoughby Smith tarafından ölçüldü. Smith bu deneyinde selenyumun iletkenliğinin artan ışık şiddeti ile yüzde 15'ten yüzde 100'e arttığını buldu (Smith 1992). 1877 yılında yapılan ilk selenyum güneş gözesi yapısından % 1-2 arasında bir verimlilik elde edildi. Ancak selenyum güçlü ışığa maruz kaldığında çok çabuk bir şekilde bozulduğundan çok düşük bir verime sahipti. Bu da büyük ölçekli güneş gözeleri için uygun bir malzeme olmadığı anlamına geliyordu.

1904 yılında, ‘fotovoltaik etkinin’ teorik açıklaması ilk olarak Albert Einstein tarafından yapıldı. Einstein, bütün fotovoltaik aygıtların ve genel olarak yarıiletkenlerin temelini oluşturan ‘ışık kuantasının’ (sonradan ‘foton’ olarak adlandırılan) temel bir tanımını yayınladı (Einstein 1965). Einstein 1921 yılında, bu teorik açıklaması için Nobel ödülü kazanmıştır. Bu teori pratikte 1916 yılında Robert Milikan’ın deneyi ile ispatlandı. O zamandan beri, güneş ışığından elektrik üretmek için çeşitli kavramlar ve aygıtlar geliştirilmiştir. Fotovoltaik aygıtlarda, Polonyalı bir bilim adamı olan Jan Czochralski, 1918 yılında monokristal güneş pil üretimine olanak tanıyan monokristal silisyum üretimi için bir yöntem keşfedince bir atılım başladı (Czochralski 1918). Bell Laboratuvarları tarafından Czochralski prosesi yüksek saflıkta silisyum kristali üretimi için uyarlandı. İlk kristal silisyum fotovoltaik hücre oluşturuldu ve ışıktan elektriğe dönüşüm için % 4 civarında verimliliğe ulaşıldı.

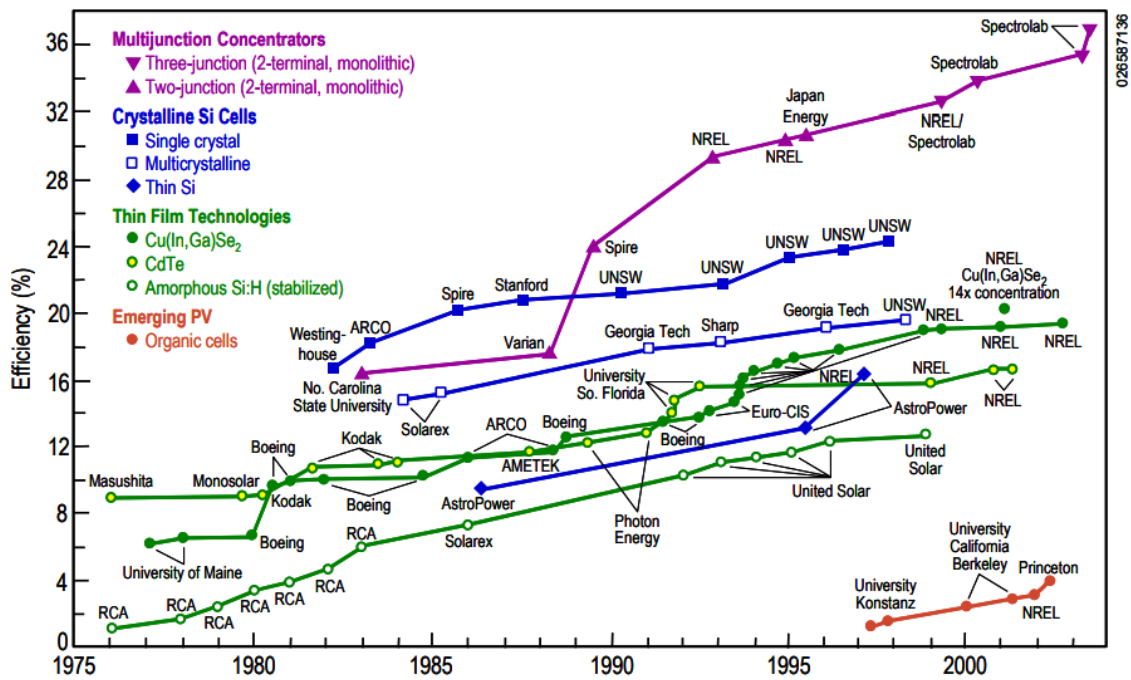
Fotovoltaik güneş gözelerinin geliştirilmesinde önemli dönüm noktalarından biri, Bell Laboratuvarlarındaki araştırmacıların, bor triklorür ile n-tipi bir silisyum tabakaya işlem yaparak, cihazların yük ayrımını büyük ölçüde arttıran, güneş gözesinin yüzeye yakın bölgesinde p-n eklem adı verilen yapıyı ortaya çıkarmaları ile gözlemlendi. Daha sonra 1950 yıllarında dönüşüm verimliliğinde % 6 civarlarına ulaşıldı (Chapin *et al.* 1954). Bu değer 1930 yıllarında üretilen selenyum güneş gözesinin gücünün 50 katı olduğu hesaplandı. Sonrasında, GaAs, InP, CdS ve CdTe gibi diğer heteroeklem ince film güneş gözeleri üzerinde daha yüksek verimlilik elde etmek için çalışılmış, ancak fotovoltaik güneş gözlerinin yüksek üretim maliyeti (Watt başına 100 \$ civarında) nedeniyle sadece uzay uygulamaları için kullanılabildiği anlaşıldı.

1970 yıllarında, dünya çapındaki petrol krizi ciddi bir endişe haline geldiğinde, birçok ülke fotovoltaik güneş gözeleri de dâhil olmak üzere alternatif yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde çalışmalarını yoğunlaştırdı. Bu dönemde, polikristal, amorf silisyum ve ince film olarak oluşturulan silisyum, CdTe, CuInSe₂ (CIS) ve Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) gibi ince film ikinci kuşak fotovoltaik güneş gözelerinin yanı sıra çok eklemli gözelerin teknolojisi ortaya çıktı. Bu yapılar yalnızca daha yüksek verim elde etmek için değil aynı zamanda geleneksel tek kristal silisyum cihazlara kıyasla üretim maliyetini düşürmek için tasarlanmışlardır. % 10 civarında verime sahip olan ilk ince film güneş gözesi Cu₂S/CdS tabanlı olarak 1980 yılında üretilmiştir.

İlk ticari ince film fotovoltaik modüller 1989 yılında üretilmiştir. Sonrasında fotovoltaik pazar hızlı bir şekilde büyümeye devam etmiştir. 1997 yılında fotovoltaiklerin dünya çapında üretimi yılda 100 MW civarına ulaştı. Bu arada, üçüncü nesil fotovoltaik güneş gözeleri ortaya çıktı. Bu aygıtlar boya duyarlı güneş gözelerini, polimer güneş gözelerini ve nano kristal güneş gözelerini içermektedir. Birinci ve ikinci nesil güneş gözeleri p-n eklem yük ayrımına

dayanırken üçüncü nesil güneş gözeleri bu konuda onlardan farklıdır. Diğer yandan, onlar yük ayrımı için ‘yığın’ (bulky) denen bir eklem oluşturmuşlardır. Dahası, onlar aygıt üretimi için kolay olan düşük maliyetli malzemelerden yapılabilmişlerdir. Bunların fotovoltaik güneş gözeleri alanlarında diğerlerine kıyasla umut vadeden teknolojileri olması beklenmiştir (Spanggaard and Krebs 2004; Wei 2011). Şekil 1, 1975 yılından günümüze fotovoltaik verim gelişimini göstermektedir.

Günümüzde, fotovoltaik pazar halen çoğunlukla geleneksel ilk nesil güneş gözelerine yani p-n eklem monokristal silisyum kullanımına (pazarın % 85’i) bağlıdır (Mints 2012). Mevcut araştırmacılar göstermiştir ki bu güneş gözesinin verimi (Takamoto *et al.* 1997) daha düşük maliyetle yaklaşık olarak % 30 civarında bir verime kadar arttırılabilir. 2010 yılının sonlarında, faydalı sistem için sınıfının en iyisinden kurulu fotovoltaik maliyetler watt başına yaklaşık 3,80\$ olarak kaydedilmiştir (Goodrich *et al.* 2012). Ayrıca fiyatların, sürekli fiyat ve performans iyileştirmeleri nedeniyle düşmeye devam etmesi öngörülmektedir.



Şekil 1. Fotovoltaik verim dönüşümünün gelişim süreci (Jelle and Breivik 2012)

Çalışmalar daha sonra masrafları daha da azaltmanın ve fiyatın geleneksel enerji kaynaklarına kıyaslanacak şekilde olması için yapılmaya başlanmıştır.

Tablo 1. Oluşturulan bazı yarıiletken teknoloji tabanlı ince film güneş gözeleri ve verimleri

İnce film güneş gözeleri	Verimlilik (η)
Galyum arsenik (GaAs)	$\approx \% 24$
Bakır indiyum galyum diselenid (CIGS)	$\approx \% 20$
Kadmiyum tellür (CdTe)	$\approx \% 17$
Amorf/nanokristal silisyum	$\approx \% 10$

İkinci nesil ince film teknolojisi olan bu aygıtların 2015 yılına kadar PV kurulum kapasitesinin artırılmasında önemli bir role sahip olduğuna inanılmaktadır. Bununla birlikte, birinci nesil yapılarda olduğu gibi aynı performans ve maliyet sınırlamaları bu yapılar için de geçerlidir. Bu nedenle, maliyeti daha da azaltmak ve daha ucuz bir hale getirmek için fotovoltaiik modüllerin maliyetini düşürmek için devrim yaratan teknolojiler ve süreç çalışmaları gerektirmektedir. Fotovoltaiik pazarın uzun vadeli hedefi, 2050 yılına kadar bütün dünyanın elektrik üretiminin % 34'ünü üretmek olarak ifade edilmektedir (Luque and Hegedus 2011).

Güneş Gözesi Çeşitleri

Tek kristal ve polikristal silisyum güneş gözeleri

Dünya genelinde bütün güneş gözesi üretiminin % 95'i silisyum (Si) materyalinin yarıiletken bileşiminden oluşur. Dünyanın kabuğunda ikinci en çok bulunan element olan silisyum, yeterli miktarda bulunması ve malzeme işlemesi çevreye yük oluşturmaması gibi avantajlara sahiptir. Bir güneş gözesi oluşturmak için yarıiletken katkılanır. Yarıiletken bir malzemeye, kimyasal elementlerin kasıtlı olarak ilave edilmesi 'Katkılama' ile ya p tipi yarıiletken tabaka (pozitif yük taşıyıcılar) ya da n tipi yarıiletken tabakalardan biri (negatif yük taşıyıcılar) elde edilebilir. Eğer iki farklı safsızlık yarıiletkende birleştirilirse, o zaman tabakaların sınırında sözde p-n eklem diye adlandırılan bir eklem oluşur. Bu eklem, ışık açığa çıkaran yük taşıyıcılarının ayırımına yol açan bir iç elektrik alan oluşturur. Metal kontaklar vasıtasıyla, bir elektriksel yük dışarı atılabilir. Eğer dış devre kapalı ise yani bir alıcıya bağlı ise doğru akım akışı olur.

Kristal silisyum genellikle birinci nesil fotovoltaiik teknoloji olarak isimlendirilir. İlk silisyum güneş gözesi 1950 yılların ortalarında Bell Telefon Laboratuvarlarında Chapin, Fuller ve Pearson tarafından geliştirilmiştir. Verimi de yaklaşık olarak % 6 civarındadır (Kazmerski 1997). Günümüzde silisyum güneş gözeleri fotovoltaiik (PV) pazarın % 85'ini oluşturmaktadır. Laboratuvar ortamında üretilen göze için kaydedilen verimlilik % 27 civarında iken (Green et

al. 2001) ticari kristal silisyum güneş panellerinin verimliliği ise en iyi durumda yaklaşık % 15 civarındadır (Shah *et al.* 1999). Silisyumun PV pazarına hâkim olmasının temel nedeni, yüksek kaliteli silisyumun yarıiletken endüstrisi tarafından büyük miktarlarda üretilmesidir. Kristal silisyum tabakaların işlenmesi, üst düzey yarıiletken teknolojisidir. Bu işlem fotovoltaiik modüllerin maliyetine doğrudan etki etmektedir. Böylece işlenmiş silisyum levhaların maliyeti, modülün toplam üretim maliyetine yüzde elli oranında katkıda bulunur (Goetzberger and Hebling 2000). Silisyum fotovoltaiik teknolojisi için yüksek saflıkta silisyuma ihtiyaç duyulması büyük bir problemdir. Geçici yarıiletken pazarında güneş gözeleri için silisyum malzemesinin maliyetinde dalgalanmalara neden olan sorunlu bir bağımlılık yaratmıştır. Aslında, büyüyen PV piyasasında standart silisyum PV teknolojisinin egemenliğinin yalnızca özel güneş gözesi kaliteli silisyumun üretimi ile gerçekleştirilebileceği görülmektedir. Ancak, bu tür materyal üretmek için ilk çalışmalar, yüksek saflık gereklilikleri nedeniyle başarısız olmuştur. Kristal silisyum teknolojisi nispeten büyük bir maliyet azaltma potansiyeline sahiptir. Bununla birlikte, maliyet düşüşüne sadece üretim hacminin artırılmasıyla ulaşılabileceği sonucuna varılmıştır.

İnce film güneş gözeleri

İkinci nesil fotovoltaiikler ince film güneş gözeleri malzemelerinden oluşan amorf silisyum (a-Si), kadmiyum tellür (CdTe), bakır indiyum galyum diselenid (CIGS) ve ince filmli kristal silisyumdur. İnce film fotovoltaiik göze olarak adlandırılan ince film güneş gözesi, altlık (alttaş) üzerine fotovoltaiik materyalinin bir veya daha fazla ince tabaka ile kaplanması ile oluşturulan bir güneş gözesidir. Böyle bir tabakanın kalınlık aralığı geniş ve birkaç nanometreden on mikrometrelere kadar değişir. Birçok farklı fotovoltaiik malzeme çeşitli alttaşlara çeşitli biriktirme yöntemleriyle oluşturulur. İnce film güneş gözeleri genellikle fotovoltaiik malzemeye göre kategorize edilir. Silisyum gözeler yaklaşık 10 cm x 10 cm genişliğindedir (son zamanlarda 15 cm x 15 cm). Şeffaf bir yansıma önleyici (anti-reflektans) film, gözeyi korur ve göze yüzeyi üzerindeki yansıma kaybını azaltır.

İnce film güneş gözelerinin geliştirilmesine yönelik itici güç, imalat maliyetlerinin azaltılması potansiyelidir. Silisyum güneş panelleri, yaklaşık 100 cm² silisyum tabakalardan işlenmiş tek tek gözelerden oluşmaktadır. Fakat ince film yarıiletken malzemeleri büyük yüzeylere yerleştirilebilir. Bu durum hacimli (yığınlı - büyük çaplı) üretim için avantajlıdır. Aynı zamanda direkt bant aralığı yarıiletkenleri olan ince film yarıiletken materyalleri silisyumdan çok daha yüksek soğurma katsayısına sahiptir. Dolayısıyla silisyumdan 100-1000 kat daha az 1µm kalınlığa kadar yarı iletken tabaka gerekir. Pahalı yarıiletken malzemenin miktarı böylece azaltılmış olur.

Fotoelektrokimyasal güneş gözeleri

Fotovoltaik gözenin ilk versiyonu, 1839 yılında fotovoltaik etkinin keşfi ile Becquerel tarafından kullanılan fotoelektrokimyasal güneş gözesidir. Fotoelektrokimyasal güneş gözelerinde bir yarıiletken-elektrolit birleşimi bir fotoaktif tabaka olarak kullanılır. Yarıiletken fotoelektrotlar kullanan fotoelektrokimyasal güneş gözeleri ile % 16'yı aşan enerji dönüşüm verimliliği elde edilirken (Meissner 1999), bu güneş gözelerinin kararsızlığı yaygınlaşmalarını engellemiştir. Dahası, silisyum, CuInSe₂ veya GaAs gibi ticari güneş gözelerinde olduğu gibi bazı yarıiletken malzemeleri kullanan fotoelektrokimyasal güneş gözeleri, hâlihazırda katıhal güneş gözeleri üzerinde herhangi bir gerçek avantaj sunmamaktadır. 1991 yılında, "Grätzel Hücresi" olarak adlandırılan boya ile duyarlılaştırılmış güneş gözeleri (BDGG) Grätzel (Oregon and Gratzel 1991) tarafından geliştirilmiştir. BDGG, görünür ışığın elektrik enerjisine dönüşümü için fotovoltaik cihazların üçüncü nesli olarak kabul edilmektedir. Bu yeni tip güneş gözelerinin çalışma prensipleri, boyalar tarafından TiO₂ gibi geniş bant aralıklı yarıiletkenlerde üretilen fotosensitizasyona (fotoduyarlılaşma) dayanır. Bu duyarlılaşma, görünür ışık spektrumunun bir bölümünün boya tarafından soğurulmasıyla üretilir. BDGG'ler ucuz malzemeler ve üretim işlemlerinin nispeten kolay olması nedeniyle düşük maliyetli güneş gözeleridir. Son araştırmalar, yarıiletken gözenekli tabakanın iç kısmında bir boya emildiğinde TiO₂ ve ZnO gibi metal oksitlerin foto-anot olarak başarıyla kullanılabileceğini göstermiştir.

Güneş enerjisinin elektriğe dönüştürülmesi için duyarlılaştırıcı boyalar olarak doğal pigmentlerin kullanımı oldukça avantajlıdır. Çünkü bir yandan ekonomik açıdan zenginleşirken öte yandan çevreye önemli faydalar sağlarlar. Klorofil gibi meyve ve sebzelerden sağlanan doğal pigmentler, BDGG duyarlılaştırıcı olarak çok fazla çalışmaya konu olmuştur (Wongcharee *et al.* 2007).

Verimlilik iki ana faktör tarafından belirlenir: (i) boyadan yarıiletkenin iletim bandındaki en yüksek işgal edilmiş moleküler orbitale yük enjeksiyon oranı ile bağlantılı olan kısa devre akımı olarak adlandırılan (J_{sc}) maksimum fotoakım yoğunluğu ve (ii) açık devre gerilimi (V_{oc}). Nanokristal TiO₂ üzerinde soğurulan Rutenyum kompleksleri tarafından duyarlılaştırılmış BDGG'lerin en yüksek verimi % 11-12 civarına ulaşmıştır. Ancak maliyetleri yüksek olduğundan kullanıma uygun değildir.

Boya ile duyarlılaştırılmış güneş gözesi

Boya ile duyarlılaştırılmış güneş gözeleri (BDGG) 1991 yılında O'Regan ve Gratzel tarafından geliştirilmiştir (Oregon and Gratzel 1991). Bu tür güneş gözeleri nispeten yüksek verimlilik (tam güneş ışığında % 11) sağlar ve toksik olmayan ve bol miktarda bulunan ucuz bileşenlerden oluşmaktadır. Boya duyarlı güneş gözeleri, yarı saydamlık, çoklu renk aralığı

olanakları, esneklik, hafif uygulamalar gibi birçok özel özellik, düşük ışık koşulları altında ve farklı güneş açıları da iyi performans sunan çok umut verici bir fotovoltaik teknoloji olarak kabul edilmektedir (Gratzel 2003; Goncalves *et al.* 2008; Nazeeruddin *et al.* 2011). Şekil 2, BDGG'nin gerçek yaşamdaki kullanım örneklerini göstermektedir. BDGG'nin önemli özellikleri, fotovoltaik pencerelere, cephelere entegrasyonuna ve aynı zamanda küçük, esnek ve düşük güç tüketen cihazlardaki uygulamalarına da kullanım imkânı açar.



Şekil 2. BDGG'nin gerçek hayatta kullanımı (üstte) G24: mobil cihazlar için güneş enerjisi şarjı (altta) Solaronix'in İsviçre'deki EPFL'deki SwissTech Kongre Merkezi'ndeki çok renkli şeffaf fotovoltaik cephe (Wooh *et al.* 2015).

CuInSe₂

CuInSe₂ tabanlı yapılar

Daha fazla elektrik enerjisi talebi arttıkça ve mevcut elektrik santrallerinin kullanım ömürleri sonlandıkça, çevre açısından zararsız elektrik üreten bir kaynağa duyulan ihtiyaç gün geçtikçe artmıştır. Güneş ışığının doğrudan fotovoltaik kullanılarak elektriğe dönüştürülmesi, çevrede değişiklik yapmadan elektrik üreten bir araç olan fotovoltaikler açısından büyük bir öneme sahiptir. Fotovoltaik teknolojiler henüz gelişme aşamasındadır. Ancak PV sistemlerinin geleneksel enerji üretimi ve diğer gelişmekte olan yenilenebilir enerji teknolojileri ile rekabet edebilmesi koşuluyla gelecek yüzyıldaki elektrik ihtiyaçlarının karşılanmasında önemli bir rol oynama potansiyeline sahiptir.

Bugünkü kristal silisyum teknolojisi üretim maliyetleri açısından alt sınırına yaklaşmaktadır. İnce film fotovoltaik modülleri, daha ekonomik, büyük ölçekli imalat

teknikleriyle üretilebilir. Bu modüller ile maliyetler önemli ölçüde azalmaktadır. Buna ek olarak, geniş alanlı, yüksek hacimli, ince filmler PV modülleri yapmak için gerekli işlemler çok karmaşıktır. Sonuç olarak, laboratuvar sonuçlarının büyük ölçekli üretime dönüştürülmesi beklenenden çok daha zor olmuştur. Halen, a-Si, CdTe ve CuInSe₂ teknolojilerine dayanan 1-10 MW aralığındaki birkaç imalat tesisi başlama aşamasındadır. Bu ince film tesislerinin geliştirilmesinde sınırlı bilimsel ve mühendislik temelleri, laboratuvar proseslerini etkin ve hızlı bir şekilde ölçeklendirmede kritik bir konu olmuştur. Çoğu durumda kritik işlem parametreleri, film büyümesi, film özellikleri ve cihaz performansı arasında niceliksel bir ilişki yoktur.

CIS yaklaşık ≈ 1.04 eV (Shay *et al.* 1973) olan doğrudan bir bant aralığına sahiptir. Bu değer tek bir eklem aygıtı için ≈ 1.38 eV'lik optimal bant aralığından daha düşüktür (Zdanwicz *et al.* 2005). Bununla birlikte güneş spektrumunun önemli bir bölümünü soğurabilir ve yaklaşık olarak 10^5 cm^{-1} soğurma katsayısına sahip olmasından dolayı fotovoltaik dönüşüm ve ince film aygıtlar için ideal bir malzeme olan CuInSe₂ yarıiletken bileşiği tetragonal kalkopirit yapısında kristalleşir. Kalkopirit (chalcopyrite) bakır içeren pirit anlamına gelmektedir. Kalkopirit malzemelerin yapısı, tetragonal kristal sisteme ve çinko-sülfür (zinc-blende) olarak bilinen malzemenin yapısı ile aynıdır. A_IB_{III}C_{VI2} malzemeleri, II-VI zinc-blende bileşiklerinin üçlü benzer yapısı olarak düşünülebilir. Burada A=Cu, Ag, B=Al, In, Ga, Tl, C=S, Se, Te elementlerini temsil etmektedir.

Böyle bir yapıda, A ve B'ye ait her bir katyon atomu, dört adet C anyon atomuyla tetrahedral ($a=b \neq c$ dir ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) olarak bağlanır. Her bir C atomu ise, iki tane A ve iki tane B atomuna tetrahedral olacak şekilde bağlanır. Atomlar arasındaki bağlanma, çoğunlukla kovalent sp³ hibrit bağ yapısında olmaktadır (Zdanwicz *et al.* 2005).

Daha geniş bir bant aralığı materyali, Ga³⁺ ile doping (eklenince) ile CIGSe' yi (CuIn_xGa_{1-x}Se₂) oluşturmak için daha yüksek bir açık devre voltajına ve dolayısıyla $\approx \% 20$ etkili cihazlara (Repins *et al.* 2008) bağlanarak hazırlanabilir. CIS dörtgen kalkopirit kristal yapılarına sahiptir (Shay *et al.* 1973). Bu yapı çinko blende yapısının bir varyasyonudur. Burada birim hücre dikey eksen boyunca ikiye katlanır ve çinko bölgeleri alternatif olarak M⁺ (Cu⁺) ve M³⁺ (In³⁺ veya Ga³⁺) iyonları tarafından işgal edilir ve M²⁻ (Se²⁻) anyon bölgelerinde bulunur.

CIS'in ince film oluşumu, avantaj ve dezavantajları olan çeşitli tekniklerle yapılabilir. Bunlar, elektrodpozisyon (Dale *et al.* 2008), eş buharlaştırma/fiziksel buhar biriktirme (Repins *et al.* 2008) ve bu ikisinin kombinasyonu (Sebastian *et al.* 1998), püskürtme (Dale *et al.* 2008), moleküler demet (beam) epitaksi (Niki *et al.* 1994) ve kimyasal buhar biriktirme (Gallon *et al.* 1998) yöntemleridir.

Elektrodepozisyon metodunda öncüller bir çözücüde çözündürülür. Böylece işlenmesi daha kolay hale gelir. Ayrıca filmin birikmesi hücre ya da malzemenin tamamında değil sadece çalışma elektrodunda meydana gelir ki, bunlar bu metodun avantajlarındandır. Elektrokaplama sayısız endüstriyel işlemler (örn. bakır/krom kaplama) için ölçeklendirilmiş ve oda sıcaklığında büyük hacimli yapıların kaplanması için endüstriyel ölçekte yapılabilmektedir (Pletcher and Walsh 2012). CIS'ı oluşturmak için üç elektrodepozisyon stratejisi vardır;

- İşlem yapılmadan CIS'in bir adımda depolanması.
- Üçlü/ikili bileşiklerin, metal-selenidlerin (CIS, CuSe ve In_2Se_3) çökeltilmesi ardından bir tavlama/selenleştirme aşaması.
- Elementel metal tabakaların elektrodepozisyonu, bunu takiben selenizasyon.

Elektrodepozisyonun temel ilkesi, elektrot üzerine çökelen çözeltideki iyonları azaltmak için çalışma elektroduna negatif bir besleme uygulanmasıdır. Bu metodolojinin optimizasyonu, öncü tuz türleri, türlerin konsantrasyonu, elektrolitin pH'sı, destekleyici elektrolitin yapısı, biriktirme potansiyeli ve kullanılan altlıklar gibi elektrodepozisyon kalitesini etkileyen birçok faktör olduğu için karmaşık bir görevdir.

CIS ince filmlerinin elektroformasyonu ile ilgili literatürde, malzemenin yeniden kristalleştirilmesi için ek bir yüksek sıcaklık basamağı (tavlama veya selenizasyon) dahil edilmiştir. İki aşamalı eş elektrokaplama üzerine ilk yayın, Bhattacharya tarafından CIS oluşturmak için tavlama işlemi ile yapılmıştır (Bhattacharya 1983). Ayrıca bazı çalışmalarda öncüllerin yüzeye tutunabilmesi için elektrokaplama işleminde, kompleks yapıcı (kompleksleştirici) ajan trietanolamin ile InCl_3 , CuCl ve SeO_2 içeren asidik bir solüsyondan (pH=1) yapılmıştır.

CIS filmlerinin elektrokimyasal konumunu belgeleyen çok sayıda makale vardır. Sitrik asit (Pottier and Maurin 1989), amonyak (Bekker *et al.* 2001), etilendiamin (Pern *et al.* 1991), etilendiamintetrasetik asit (Ugarte *et al.* 1999) (EDTA) ve tiyosiyanat (Ganchev and Kochev 1993) gibi çeşitli kompleks yapıcı ajanlar kullanımı bildirilmiştir. Kullanılan diğer geçmiş elektrolitler hem klorür (Garg *et al.* 1991) hem de sülfatlar (Chowles *et al.* 1995) olmuştur. Seleniddioksitin HSeO_3^- oluşturmak üzere çözünmesi ve indirgemesinin bazik çözeltilere göre daha kolay gerçekleşmesi nedeniyle, asidik bir ortamın kullanılması tercih edilir (Pourbaix 1974). Bununla birlikte, J. Araujo ve arkadaşları (Araujo *et al.* 2007), üç elementin hepsinin zayıf alkalın bir ortamdan (pH 8,5) elektrodepozisyon olmasının mümkün olduğunu göstermiştir. Kompleksleştirici ajan dietilentriamin kullanılarak indüktif bağlantı plazmasıyla birleştirilmiş atomik emisyon spektroskopisi ile analiz edilen, stokiometri $\text{Cu}_{2.40}\text{In}_{1.00}\text{Se}_{3.40}$ olan İndiyumca fakir bir filmin oluşturulması mümkündür. Harici kuantum verimleri

belirtilmemesine rağmen, materyalin bant aralığı 1,09 eV olarak kaydedilmiştir. Bazı yazarlar, hem sulu (Benaicha *et al.* 2009a) hem de glükol (Wellings *et al.* 2009) elektrolitlerde çökelme sıcaklığının etkisini araştırmışlardır. Her iki rapor da birikim sıcaklığının, filmlerin elektronik ve yapısal özellikleri üzerinde büyük bir etkisi olmadığı sonucuna varmıştır. CIS'in düz ve nanopartiküllü titanyum dioksit üzerindeki elektrodepozisyonu da belgelenmiştir (Valdes *et al.* 2008). Başlangıçta flüorür katkılı kalay oksit, SnO_2 : F, altlıklar üzerinde yoğun titanyum dioksit filmleri hazırlanmıştır. Daha sonra, TiO_2 'nin bir nanopartikül (NP) filmi doktor blade yöntemi ile oluşturulmuştur. In_2Se_3 'ün bir tampon tabakası, titanyum dioksitin üzerine ve daha sonra In_2Se_3 üzerine de bir CIS tabakası elektrodepozisyon ile büyütülmüştür. Filmler daha sonra tavllanır ve dağlanır ve son olarak bir konfigürasyon cihazı oluşturmak için bir arka kontak olarak bir grafit katman oluşturulur.

Yarıiletken üçlü kalkopiritlerin (chalcopyrites) (Cu, Ag) (Al, Ga, In) (S, Se, Te)₂'nin elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri 1960'lı ve 1970'li yıllarda incelenmiştir (Parthé 1964; Pamplin *et al.* 1979). Daha sonra 1974 yılında Wagner ve ark. n-tipi CdS malzemesini p-tipi CuInSe_2 tek bir kristaline buharlaştırarak ilk yüksek verimli (% 12,5) $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ fotovoltaiik cihazını ürettiler (Wagner *et al.* 1974). Bununla birlikte, ilk yüksek verimliliğe sahip (% 9,4) polikristal ince film güneş gözesi bu malzemelerden yapılmaya kadar bu p-n eklem aygıtı ile ilgili (Kazmerski *et al.* 1977; Loferski *et al.* 1978) sınırlı çalışmalar olmuştur (Mickelson *et al.* 1987). Daha sonra Cu (Ga, In) Se₂ (Chen *et al.* 1987) ve CuIn (S, Se)₂ (Walter *et al.* 1992) alaşımları kullanılarak daha geniş enerji bant aralıklarına sahip malzemeler elde edilmiş ve daha yüksek açık devre gerilimlerine ulaşılmıştır. Son olarak, CuIn (S, Se)₂ (Tarrant and Ermer 1993) alaşımlarından, kısa devre akımı korurken açık devre gerilimini arttırmak için kademeli enerji bandı aralıkları üretilmiştir.

Bu p-n heteroeklemlerinin polikristalinin fotovoltaiik cihazlar olarak nasıl çalıştığının temel (mantığı) bir anlayışı 1980'lerde kurulmaya başlamıştır (Roy *et al.* 1988; Walter *et al.* 1994). Cihaz ölçümleri ve analizleri göstermiştir ki, bu yüksek verimli polikristal ince film güneş gözeleri içinde CuInSe_2 ve alaşımları (Phillips *et al.* 1996) gibi aktif ışık soğurma malzemeleriyle rekombinasyon yoluyla kontrol edilir.

Bunun nedeni, soğurucu malzemenin eklem yakınında karakteristiği değiştirilir (diğer bir deyişle p-tipinden n-tipine) ki bir kayıp mekanizması olarak ara yüzey rekombinasyonu ortadan kaldırılır. Rekombinasyon daha sonra bu bölgedeki enerji bandı aralığı içindeki durumlar tarafından kontrol edilir. Polikristal soğurucuda azınlık taşıyıcılarının kaybı tane sınır rekombinasyonuna karşı azaltılır. Çünkü tanecik sınır kenarları yığına (bulk) göre daha fazla katkıdır.

CIS tabanlı yapılar, birincil birikim tekniği olarak fiziksel buhar birikimi kullanıldığında % 20'lik etkinliklere ulaşmıştır (Repins *et al.* 2008). CIS filmlerinin elektrokimyasal olarak oluşturulması ile literatürde çok sayıda yayın olmasına rağmen, pek azı herhangi bir fotoakım/aktivite içermektedir. Metal klorürlerden ve selenyum oksit tuzlarından CIS ince filmi sulu bir HCl ortamında SnO₂: F üzerine elektrodpozisyon yöntemiyle büyütülmüştür. Sonrasında filmler tavlanmış ve bir CdS tabakası ile beraber % 1,49'luk verimlilikle bir yapı oluşturulmuştur (Sudo *et al.* 1993).

Kadmiyum olmaksızın, indiyum kalay oksit (ITO)/In₂Se₃/CIS/Au konfigürasyonunu içeren yapı (Kampmann *et al.* 1999) referansı ile belgelenmiştir. In₂Se₃ ve CIS tabakaları elektrokimyasal olarak oluşturuldu. Kadmiyum sülfürün indiyum selenid ile değiştirilmesi, kadmiyum içeren aygıtlarla ilişkili sağlık ve güvenlik risklerini azalttığı için avantajlıdır. Aygıtın % 2,8'lik bir verimliliğe sahip olduğu bildirilmiştir. Dale ve arkadaşları (Dale *et al.* 2008) elektrodpozisyon ve püskürtme yöntemleri ile aynı öncülleri kullanılarak aygıtları hazırlayıp bunları karşılaştırma yapacak şekilde bir makale yayınlamışlardır.

CIGSe ince filminin elektrokimyasal olarak oluşturulması ile ilgili az sayıda yayın vardır. Bunun nedeni, galyumun kararlılık problemlerine neden olan oldukça elektropozitif bir metal olmasıdır. Bazı çalışma grupları In ve Ga alaşımını elektrodpozit hale getirmek için hem In hem de Ga içeren bir siyanür banyosunu kullanmışlardır. Alaşım üzerine Cu püskürtülmüş, daha sonra filmler bir Se atmosferinde ısıtılma tabi tutulmuştur. Ortaya çıkan aygıt verimliliği % 6,6'dır (Zank *et al.* 1996). Bunlarla beraber üç element ile (Cu, In ve Ga) oluşturulmuş yapılar da söz konusudur (Kang *et al.* 2009). Metal klorürleri ihtiva eden tek bir çözelti, Ga'yı stabilize etmek için sitrat asit ile konjügasyonda kullanılmıştır. Ayrıca asidik bir elektrolitten (pH $\approx$ 2) elektrodpozisyon ile elde edilmiş olan CuInGa ve CIGSe filmleri üretilmesi için selenize edildiği yakın tarihli bir yayında sunulmuştur. Aygıtların verimliliği % 9,3 olarak ölçülmüştür (Ribeaucourt *et al.* 2011).

% 10'luk bir verimlilikle bir aygıt hazırlamak için birikim teknolojilerinin bir kombinasyonu kullanılmıştır (Sebastian *et al.* 1998). Bir CIS filminin ilk elektrokaplama olarak oluşturulması, asidik bir banyo ortamında gerçekleştirilmiştir. Filmin bileşimi indüktif çift plazma spektroskopisi ile analiz edilmiş ve daha sonra stokiyometri, fiziksel buhar biriktirme (In, Ga ve Se elementleri eklendi) kullanılarak ayarlanmıştır. CIS'in sülfat tuzlarından nispeten büyük altlıklar üzerine (yaklaşık olarak 80 cm²) elektrodpozisyon edildiği rapor edilmiştir (Kampmann *et al.* 2000). Elde edilen filmler 500 °C'de aşırı selenyum varlığında ısıtılma tabi tutulmuş, sonuç olarak aygıtların verimlilikleri % 4,8 değerine ulaşmıştır.

Grafenin özellikleri

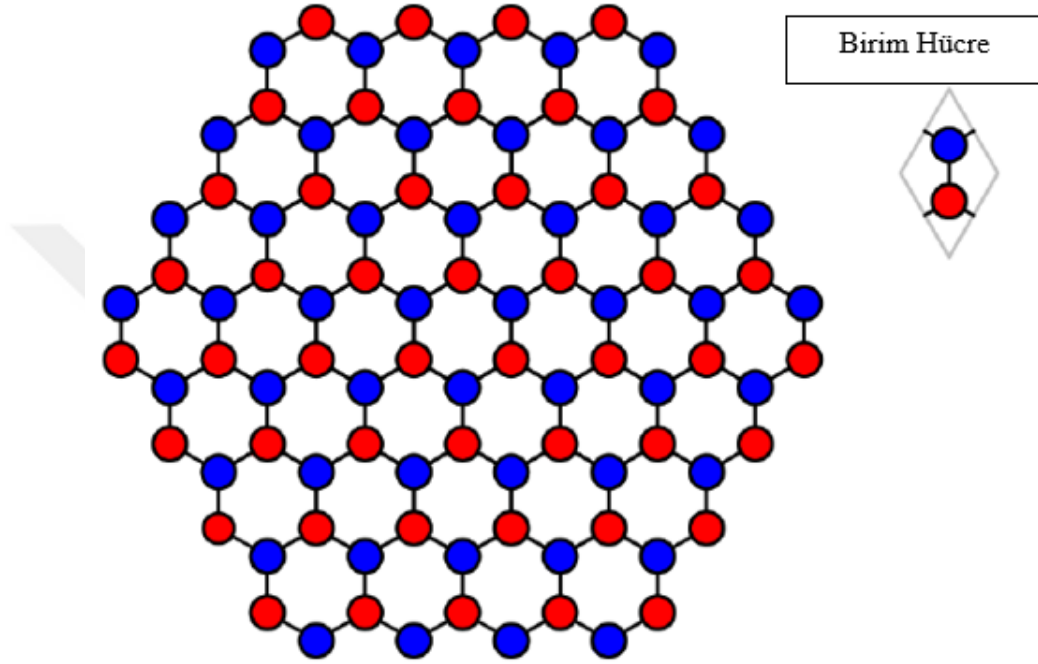
Grafen, karbonun nano ölçekli bir allotropudur. Grafitten farklı olarak, en yaygın allotrop olan grafen yarı-iki boyutludur, çünkü elektronlar sadece 2D atom örgüsünde karbon atomları arasında hareket edebilmektedir. Üçüncü boyutların olmamasına bağlı olarak elektronların fazladan kuantum kısıtlaması, grafene çeşitli yeni özellikler kazandırır. Örneğin, elektronlar kafes içindeki karbon atomlarıyla etkileşerek tek bir mobil yük taşıyıcısı gibi davranan bir sistem oluştururlar. Yük taşıyıcıları, grafen yüzey üzerinde balistik olarak hareket ederek, grafen levhaların elektriği çok iyi iletmesini sağlar (Geim and Novoselov 2007). Elektronlar ve altıgen kafes arasındaki diğer karmaşık etkileşimler grafeni şeffaf, esnek ve güçlü yapmaktadır (Bunch *et al.* 2008). Bu özellikler ve diğerleri, son on yılda, çeşitli kullanım alanları için grafen çalışmak üzere birçok araştırmaya konu olmuştur.

Grafit uzun zaman kayganlaştırıcıdan (yağlayıcı madde) kurşun kalemlere kadar bir dizi amaçla kullanılmıştır. Sonrasında araştırmacılar 1990 yılının başlarında yalnızca grafen üzerinde yoğun bir şekilde çalışmaya başlamışlardır. İlk on yılda, elektriksel açıdan izole edilmiş bir ortamda ve kusur bulunmaksızın üretim zorluğu nedeniyle araştırmalar yapılamadı. Bununla birlikte, 2004 yılında Manchester Üniversitesi'nde Andre Geim ve Konstantin Novoselov adlı iki araştırmacı mekanik pul pul döküm yoluyla grafen üretmek için yeni bir yöntem keşfettiler (Kim *et al.* 2009). Bu yöntem "İskoç şerit metodu" olarak adlandırılmıştır. Geim ve Novoselov'un keşfi, araştırmacılara deneyler için arzu edilen çeşitli ortamlarda saf grafene erişmelerini sağlamıştır. Bununla birlikte, malzemenin yeni özelliklerini sergilemeye başlayan grafen üzerinde elektrik ve nanomekanik deneyler gerçekleştirmeyi mümkün kılmıştır. İskoç şerit yöntemi, fizik ve malzeme biliminin birçok alanında grafenin yaygın araştırmalarına ön ayak olmuştur. Araştırmacılar bu çalışmalarından ötürü 2010 yılında Nobel Fizik ödülüne layık görülmüşlerdir.

Grafenin organik bir güneş pilinde şeffaf bir elektrot olarak kullanılması son yıllarda çok çeşitli amaçlar için düşünülmüştür. Grafenin mekanik dayanımı optik uygulamalarında şeffaf bir membran olarak kullanılmasına imkân tanımıştır (Bunch *et al.* 2008). Grafen ayrıca korozyonu önlemek için bakır gibi metaller üzerinde koruyucu bir kaplama olarak da önerilmiştir. Altta yatan metalin görünümünü belirgin bir şekilde değiştirmemekle birlikte, grafen çevre ortamından oksidasyonu etkili bir şekilde önler (Prasai *et al.* 2011). Grafen, basit bir 2D kuantum sistemi olarak da ilgi çekmektedir (Frank 2008).

Grafenin yapısı

Grafen, altıgen bir petek örgüsünde dizilmiş, 2D karbon atomu tabakasıdır. Tabaka, karbon atomları arasındaki sp^2 bağlarıyla birlikte yaklaşık 1,4 angstromluk bir mesafe ile ayrılmış ve böylece tabaka oldukça kuvvetli hale getirilmiştir. Birbirleri üzerine üst üste yığılmış bu tür tabakalar grafen olarak kabul edilir. Bir numunenin toplu grafit haline gelmesi için en az 10 kat (ve bazı açılardan 100'e yakın) olarak istiflenmiş olması gerekmektedir. İstiflenmiş tabakalar arasındaki mesafe yaklaşık 3,4 angstrom'dur (Heyrovska 2008).



Şekil 3. Grafen kafes birim hücrelerini gösteren diyagram (Tan 2011).

Bal peteği kafesi, bir Bravais kafesi olarak iki atomlu bir birim hücresi ile analiz edilebilir (Şekil 3). Soyut olarak olarak bu hücrenin ayarlanmış vektörleri boyunca belirli bir miktarda çoğaltılması ve düzenlenmesi ile tüm kafes oluşturulabilir (Frank 2008).

Grafen büyütme yöntemleri

Grafenin kimyasal buhar birikimi yoluyla büyütülmesinde, karbon atomları yüksek sıcaklıklardaki bir metal alt tabakanın yüzeyine yapışırlar. Bir karbon atomu altlığın yüzeyi üzerinde bir konuma yerleştiğinde, diğer karbonları yan tarafa iter ve bir atom kalınlığında karbon katmanı oluşturur. Sıcaklık düşürüldüğünde karbon, bir grafen katmanı halinde kristalleşir (Kim *et al.* 2009).

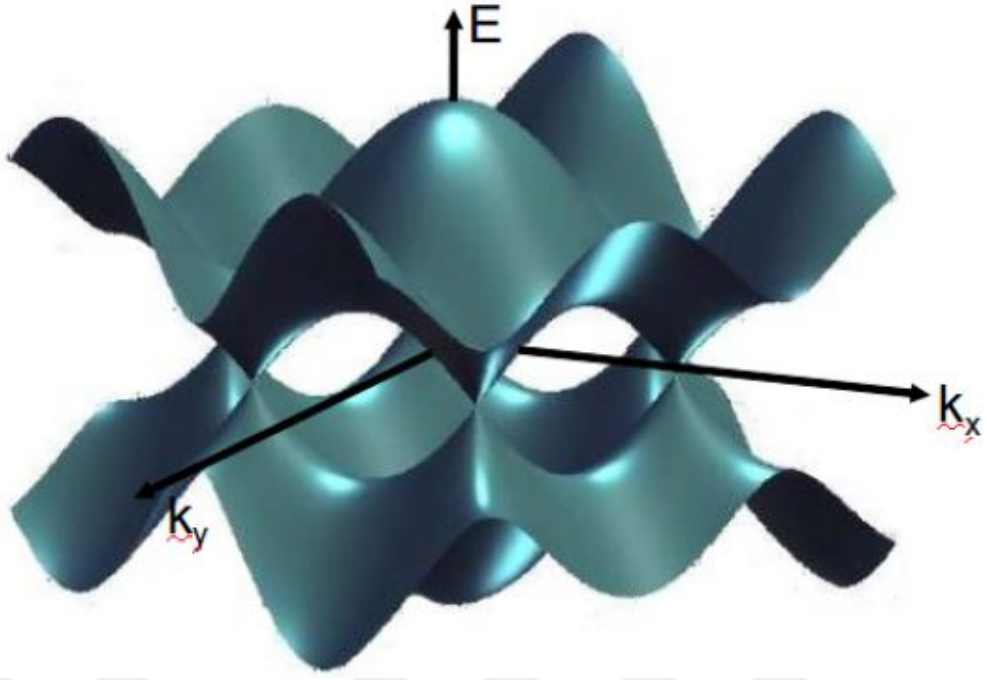
Grafen kristalleşmesi kaçınılmaz olarak, tüm alan bir kafes oluşturmadan önce yüzeyin çeşitli yerlerinde başlayacaktır. Her ilk kristalleştirme bir çekirdeklenme bölgesi olarak anılır ve büyüdüğü kafes için bir yönlendirme oluşturur. Çeşitli kristal bölgeleri çekirdeklenme bölgelerinden dışarıya doğru büyüdükçe sınırları buluşacak ve muhtemelen her bölgenin kafes

yönelimleri arasında bir tutarsızlık olacaktır. Bu, bölgeler arasında kesin bir sınır oluşturacaktır. Her bölge bu sınırlarla (veya altlığın kenarı) çevrelendiğinde büyüme durur. Bu noktada bölgelere alan adı denir.

Bir anlamda, alan sınırları, grafenin kristal yapısındaki kusurları temsil eder. Çünkü bu çizgiler boyunca, karbon atomlarının bağlanması, basit Bravais örgüsünü birim hücrenin tekrarı ile takip etmez. Bu, yük taşıma olayları için bir bariyer görevi görür ve grafenin optik özelliklerine bir istisna gibi davranır. Bu nedenle, hedef etki alanı sınırlarının sıklığını sınırlamak için etki alanlarının boyutunu en üst düzeye çıkarmaktır.

Grafenin elektriksel özellikleri

Çoğu iletken, valans ve iletim bantları örtüşür. Bu durum uyarılmış elektronlara malzeme boyunca hareket ettikçe birçok durumu (seviyeyi) işgal etmelerini sağlar. Bu özelliğe sahip malzemeler metaller olarak bilinir. Grafen, mükemmel bir iletken iken metal değil, sıfır bant aralığına sahip bir yarıiletkendir. Grafende valans ve iletim bantları çakışmamaktadırlar. Ancak bu bantların enerji seviyeleri fermi seviyesindedirler ve fermi seviyesine dokunuyorlar (Sch 2007). Bu durum, Şekil 4 'te, 2D grafen kafesin Fermi yüzeyini görselleştirerek görülebilir. Bir kafes malzeme için Fermi yüzeyi, momentum uzayında valans ve iletken bantlar arasındaki enerji sınırıdır. Bu sınırın tanımlanabilmesi için Fermi enerjisi bir bant aralığında değil bir enerji bandının içine düşmelidir. Aksi takdirde valans ve iletim bantları birbirlerine hiç dokunamazlar. Böylece, Fermi yüzeyleri yalnızca iletkenler için var olur. Grafenin Fermi yüzeyi, konileri kesişen Fermi enerjisiyle altı çift koniden oluşur. Koni bu kesişim noktası yakınında doğrusal olduğu için bu bölgedeki elektronların efektif kütlesi sıfırdır (etkin kütle momentum uzayındaki enerji bantlarının eğriliği ve dolayısıyla Fermi yüzeyinin eğriliği ile verilir) (Novoselov 2010). Bu, metallerle karşılaştırıldığında grafende tamamen yeni bir taşıma mekanizmasına yol açar. Bu rejimin özellikleri, kuantum elektrodinamik ve Dirac'ın relativistik durumlarının denkleminde dayanmaktadır. Grafende, tek tek elektron olarak değil, tamamen farklı bir türde parçacık gibi davranan elektron grupları olarak yük taşıyıcılarını düşünerek kavramsallaştırılabilir. Dirac fermiyon olarak adlandırılan bu yük taşıyıcıları, göreceli hızlarda 2D yüzey üzerinde balistik olarak yolculuk eder (Novoselov *et al.* 2005b). Bu temelde farklı iletim rejimi nedeniyle, saf grafen, elektriği metallerden daha iyi iletir. Oda sıcaklığında iletkenlik $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ düzeyindedir (Geim and Novoselov 2007).



Şekil 4. Dirac konilerini gösteren Fermi yüzeyi ve grafenin sıfır bant aralıklı yapısı (Tan 2011).

Grafenin optik özellikleri

Grafen, optik şeffaflığa sahip bir malzeme olmasının yanısıra çok iyi bir iletken ve güçlü bir yapıya sahip olması nedeniyle cazip hale gelmiştir. Basitçe grafen ince olduğu için fotonlar kolayca geçerler. Grafen sadece bir atomik katman kalınlığında olduğu için yüksek bir absorpsiyon oranına sahiptir. Işığı soğurma olayında beyaz ışığın % 2,3'ü tek bir grafen tabakası tarafından emilir (Nair *et al.* 2008).

Tüm karbon allotropları, belirli dalga boylarında ışık vermek için belirli bir dereceye sahiptir. Bu dalga boyları sp^2 karbon karbon bağlarının titreşim modlarına tekabül eder. Böylece yüksek enerjili herhangi bir ışık karbon malzemeyi uyardığında, fotonlar bu dalga boylarında tekrar yayılır. Moleküler titreşim modlarını uyarmak ve tekrar yayılan ışığı ölçme tekniği Raman spektroskopisi olarak bilinir ve grafen varlığının belirlenmesinde en kolay ve güvenilir yöntemdir. Grafen, Raman spektrumlarında iki güçlü optik pik üretir. Bunlar G piki ve D pikidir. G pik bireysel bağlar germe ve sıkıştırma nedeniyle, D piki ise karbon atomlarının altıgen halkalarının nefes alma modlarından kaynaklanmaktadır. Bunlar sırasıyla 1560 ve 1360 cm^{-1} 'de meydana gelir (Ferrari *et al.* 2006b). Salınımın bir sonraki harmonik modundan ötürü bu değerlerin iki katı tepe noktaları da gözlemlenebilir.

Grafen malzemesini optik mikroskop altında çoğu altlık üzerinde görmek oldukça zordur. Silisyum alt tabaka üzerinde 100 nm kalınlığa sahip silisyum dioksit katmanı üzerinde bulunan bir grafen filmi daha rahat görülebilir. Silisyum dioksit, saf bir silisyum plakanın yüzeyi üzerinde doğal olarak oluşur. Ancak arzu edilen herhangi bir kalınlığa sahip bir silisyum

dioksit tabakası, laboratuvarı kullanmak üzere bir silikon plaka üzerinde termal olarak büyütülebilir. Grafen böyle bir alt tabakaya çökeltildiğinde veya transfer edildiğinde, grafen filmi nedeniyle silisyum dioksit yüzeyindeki kırılma indeksi değişir. Bu, grafenin plaka üzerinde bulunduğu yerlerde pembeden mor rengine hafif bir renk değişikliği ile sonuçlanır (Jung *et al.* 2007; Frank 2008).



KURAMSAL TEMELLER

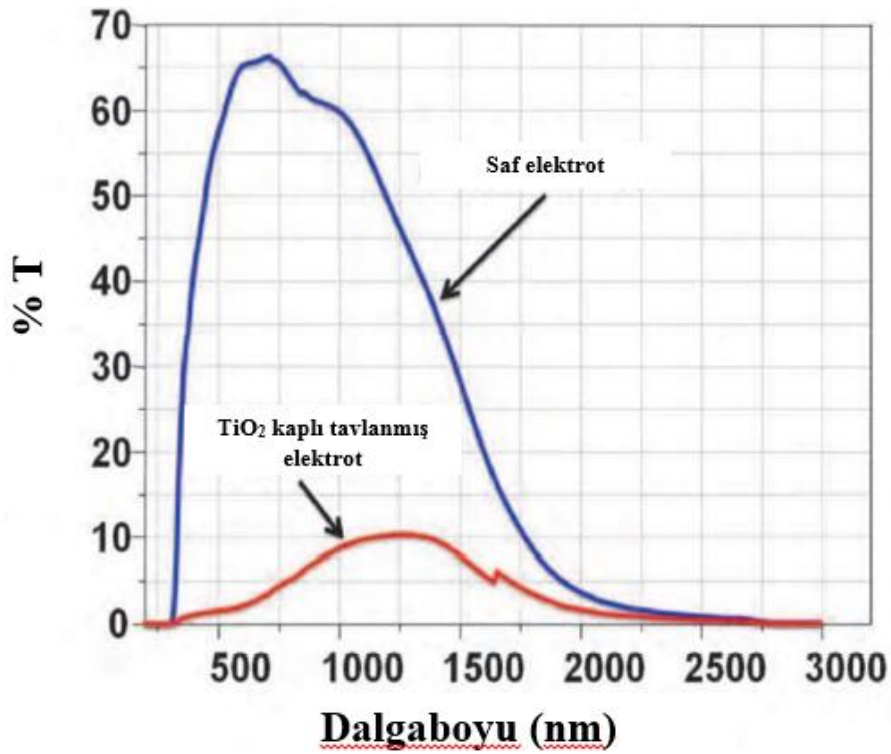
Boya Duyarlı Güneş Gözesinin Yapısı

Standart boya ile hassaslaştırılmış güneş gözesinin (BDGG) kilit kısımları şu beş bileşenden oluşur:

1. Şeffaf bir iletken alt tabaka.
2. Nanoyapılı/nanoporozif geniş bant aralıklı yarıiletken ince film.
3. Nanoyapılı tabakaya emdirilen (adsorbe edilen) bir fotoduyarlılaştırıcı/duyarlılaştırıcı boya.
4. Redoks elektrolit.
5. Karşıt elektrot.

Transparant (şeffaf) iletken altlık

Şeffaf iletken oksit (TCO), nispeten düşük maliyetli olması, piyasada bolca bulunabilmesi, güneş spektrumunun görünür ve kızılötesi bölgesinde yüksek optik şeffaflık sağlaması nedeniyle yaygın olarak BDGG alttaşı olarak kullanılır. TCO camı, elektrik iletkenliğini sağlamak için çıplak bir cam metal oksit bir ince filmle kaplanarak elde edilir. TCO kaplamanın en yaygın türü flor katkılı kalay oksit-FTO (SnO_2 : F, FTO) ve indiyum kalay oksit-ITO (In_2O_3 : Sn, ITO)'dir. Genel olarak, yüksek sıcaklıklarda daha iyi termal kararlılığı nedeniyle, flor katkılı kalay oksit (FTO) camı, indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam yerine BDGG'lerde kullanılır. TCO altlığının iletken film tabaka direnci, birim kare alan başına tipik olarak 10-20 Ω/sq^2 'dir. Bununla birlikte, TCO altlığının uygun tabaka direncini seçmek için dikkate alınması gereken bir faktör altlığın geçirgenliğidir. Daha yüksek bir iletkenlik (daha düşük direnç) daha düşük bir geçirgenliğe neden olur. Dahası, TCO altlığının geçirgenlik seviyesi, nanoyapılı bir malzemenin biriktirilmesi sonrasında daha da azaltılır. Şekil 5, iletken cam elektrodun nanoyapılı TiO_2 tabaka ile kaplanmadan önce ve kaplandıktan sonraki geçirgenlik ölçümünü göstermektedir. TCO altlıkları, akım toplayıcı rolünün yanı sıra, bir foto-anot, bir Pt karşıt elektrodu ve aynı zamanda BDGG hücresi için bir sızdırmazlık mühürleme, kapama) tabakası olarak nanoyapılı geniş bant aralığı için bir destek olarak kullanılır.



Şekil 5. Nanoyapılı TiO_2 tabaka ile kaplanmadan önce ve kaplandıktan sonra iletken bir cam elektrodun geçirgenliği (Jasim 2012).

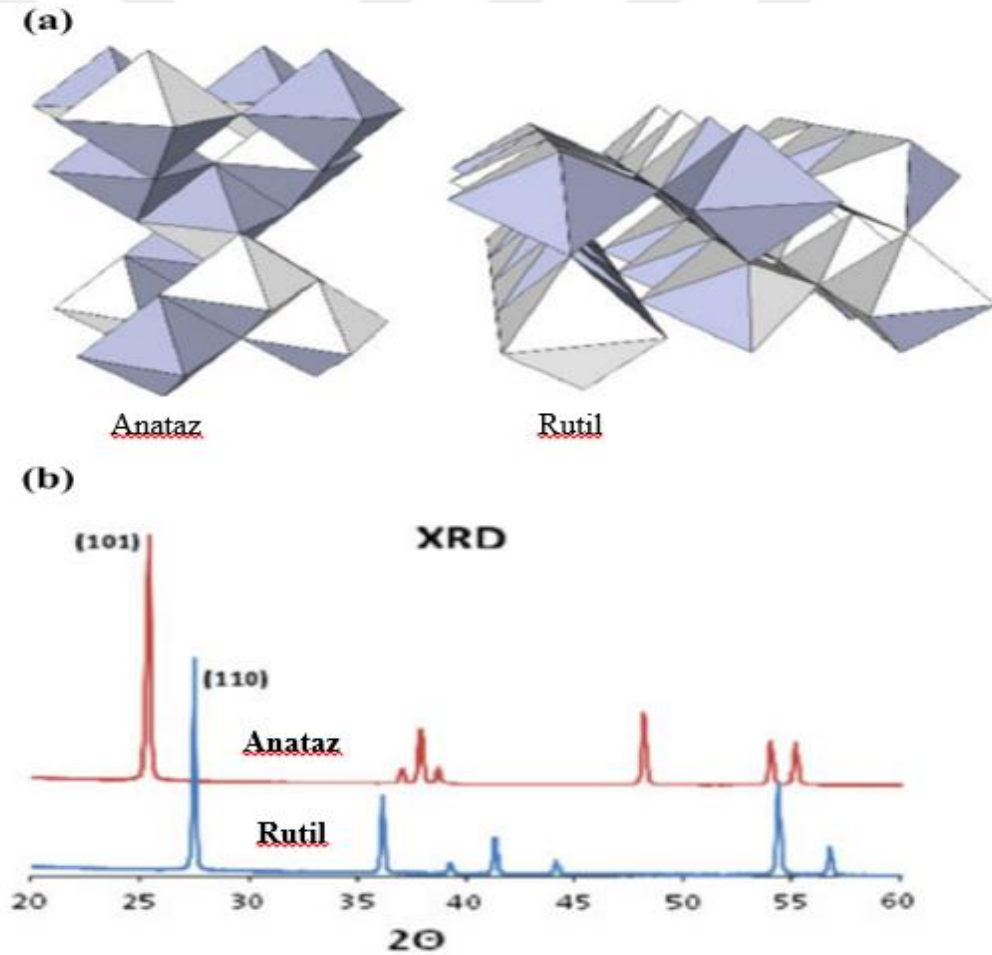
Bir fotoelektrot olarak geniş bant aralıklı nanoyapılı yarıiletken ince film

BDGG'deki fotoelektrot (veya foto-anot), TCO altlık üzerine oluşturulan duyarlılaştırılmış geniş bant aralıklı nanoyapılı yarıiletken ince bir tabaka (tipik olarak TiO_2 , ZnO , SnO_2 ve Sb_2O_5) ile yapılır. Yüksek ışık depolama verimliliğini elde etmek için nanoyapılı iletken tabakanın geniş (yüksek, çok) miktarda duyarlılaştırıcı moleküllerinin emilmesine (adsorbe olmasına) izin vermek için geniş bir yüzey alanı (yüksek pürüzlülük) sağlanmalıdır (Oregan and Gratzel 1991; Nazeeruddin *et al.* 1993).

BDGG için geniş bant aralıklı yarıiletkenlerin çeşitli tercihleri arasında, titanyum dioksit (TiO_2) ucuz, bol, toksik olmaması, iyi kimyasal kararlılığa sahip olması nedeniyle büyük ilgi görmüştür ve en çok kullanılan malzemedir (Hagfeldt and Gratzel 2000). TiO_2 nanopartiküllerinin hazırlanması oldukça basittir ve vakum gerektirmez. Titanyum dioksit, titania olarak da bilinir. Fotovoltaik dışındaki birçok alana da uygulanabilir. Ayrıca pigmentlerde (boya-renk maddesi), kozmetik bir bileşende (güneş kremi), çevresel temizlemede, elektronik cihazlarda, gaz sensörlerinde ve fotokatalizör olarak da kullanılabilir (Fujishima *et al.* 2008; Karami 2010). TiO_2 , tavlama sıcaklığına bağlı olarak üç kristal yapıda bulunur: anataz, rutil ve brokit (Kumar *et al.* 2007; Smith *et al.* 2009). Anataz ve brokit yarı kararlı iken Rutil kararlıdır. Bununla birlikte, brokit sentez için çok zor olduğu için rutil ve anataz polimorflarının fotokatalitik aktivite için önemli olduğu düşünülmektedir (Beltran *et al.*

2006). Şekil 6 (a), anataz ve rutil formları içinde TiO_6 oktahedranın düzenlenmesinin üç boyutlu bir temsilini ve anatazda 4 kenar paylaşımlı bağlantıyı ve rutil için de 2 kenar paylaşımlı bağlantısını göstermektedir. Anatazın rutile dönüşümü genellikle 400-700 °C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Şekil 6 (b), TiO_2 ince filminin anataz ve rutil formlarının XRD desenlerini göstermektedir. Anataz formunda bant aralığı 3,2 eV ve rutil formunda 3,0 eV olduğundan TiO_2 UV ışığına karşı aktif hale gelir. Rutil-anataz kompozisyonlarına sahip karışık fazlı fotokatalizörlerin, saf fazlara kıyasla artan bir foto-aktivite sergiledikleri bildirilmiştir (Scanlon *et al.* 2013). Bununla birlikte, saf anataz saf rutilden daha yüksek bir fotokatalitik etkinlik sergilemektedir (Liu *et al.* 2012).

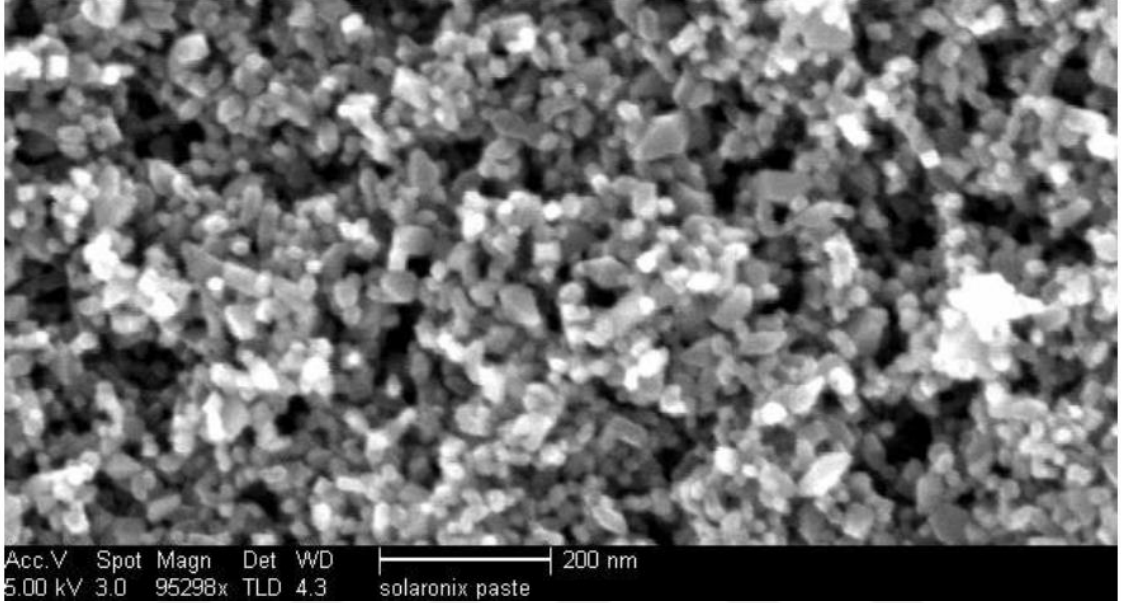
Geleneksel fotoelektrot ince filmler, genelde TiO_2 ince filminin 400 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesiyle üretilen TiO_2 mezo-gözenekli yapı içerir. TiO_2 ince film, asidik bir çözelti ve bağlayıcı maddede 10-25 nm küresel parçacıklardan oluşan bir TiO_2 macunudur.



Şekil 6. (a) TiO_2 anataz ve rutil düzeninin üç boyutlu temsili. (b) TiO_2 anataz ve rutil fazların XRD deseni (Hanaor and Sorrell 2011).

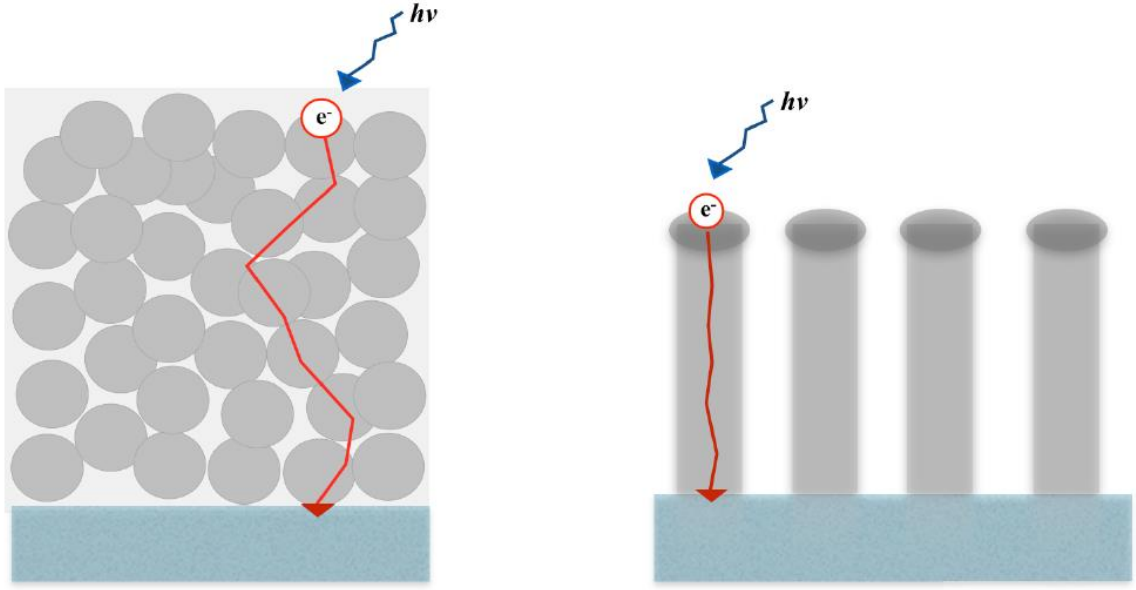
Isıl işlemden sonra, bağlayıcı buharlaşır ve TiO_2 nanopartikülleri TiO_2 ağı oluşturarak bağlanır.

Isıl işlem sonrası TiO₂ nanoparçacıklarının tarayıcı elektron mikroskop görüntüsü Şekil 7'de gösterilmiştir. TiO₂ nanoparçacıklarının sentezleme yolu basit ve kimyasal olarak kararludur ve düşük malzeme maliyetine sahiptir. Bununla birlikte, bu TiO₂ nanopartikül ince filminin, zayıflığı, küçük bir difüzyon katsayısı (D_n) ve elektrolit içindeki redoks çiftinin seçimini büyük ölçüde sınırlayan yavaş bir elektron transferine sahiptir. Dolayısıyla bu fotovoltajı sınırlar ve boya seçimini kısıtlar (Hamann *et al.* 2008).



Şekil 7. TiO₂ nanopartiküllerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü.

Şekil 8'de gösterildiği gibi, nanotüplere (Wang and Lin 2008; Baker and Kamat 2009), nanotellere (Jiu *et al.* 2006), nanorodlara (Kang *et al.* 2008) veya TiO₂ nanopartiküllerinin her iki (anataz, rutil) kombinasyonuna ve bir boyutlu (1-D) nanoyapılar gibi bir boyutlu (1-D) nanoyapılara boya emilimi ve daha hızlı elektron transferi için daha geniş (yüksek-high) yüzey alanı sağlamak amacıyla göze performansını arttırabilmek için başvurmak da mümkündür (Maçaira *et al.* 2013; Choi *et al.* 2015).

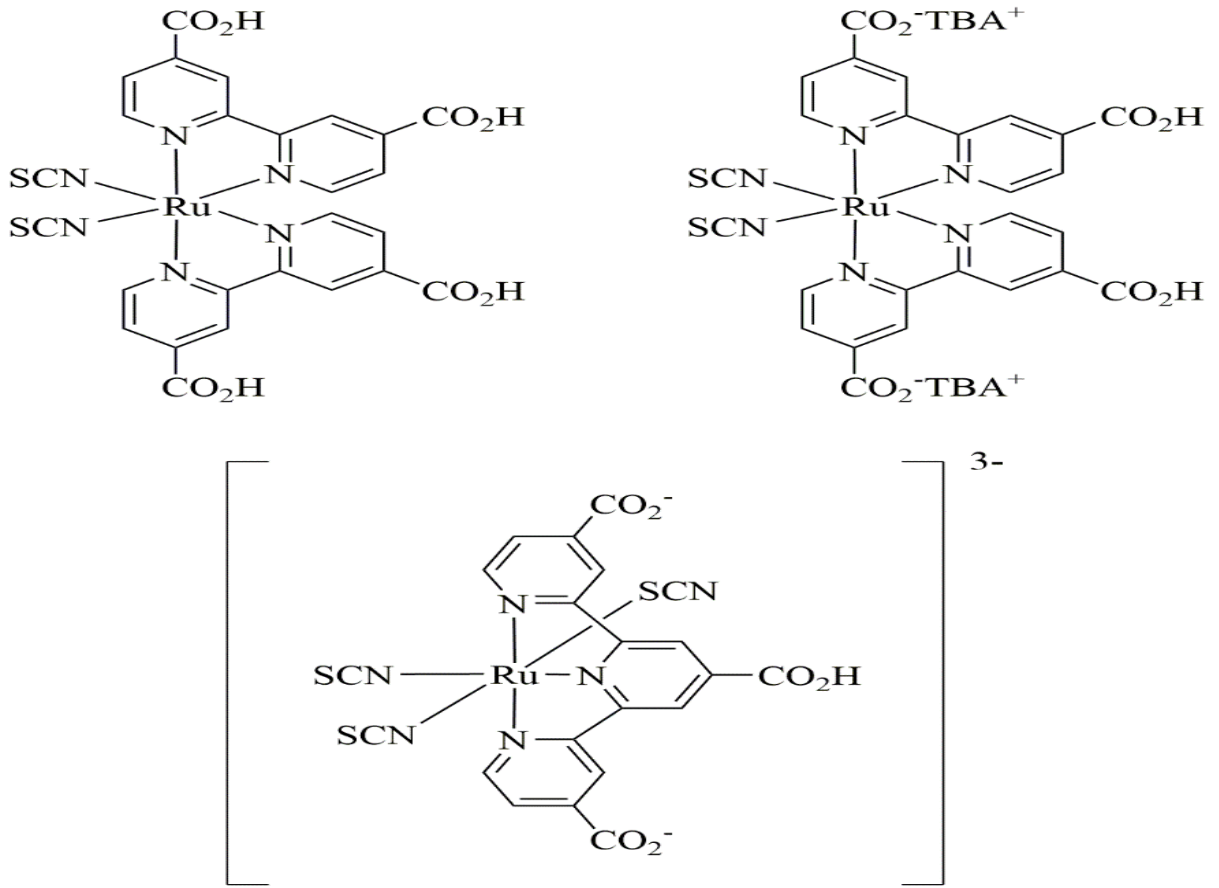


Şekil 8. (a) 3-boyutlu rastgele paketlenmiş TiO_2 nanopartiküllerinde ve (b) hizalı tek boyutlu TiO_2 nanotüplerinde yük transfer yollarının gösterilmesi.

Fotoduyarlayıcı boya

Boya molekülleri geniş bant aralığına sahip nanoyapılı fotoelektrodun duyarlılaştırılması için kullanılır. Aydınlatmanın ardından, bir elektron boya molekülünün temel seviyesinden (S^0) uyarılmış seviyesine (S^*) yükseltilir ve daha sonra nanoyapılı TiO_2 ince filminin iletken bandına enjekte edilir. BDGG ilkesine dayanarak, boya molekülleri yüksek ışık-enerji dönüşüm verimliliğini artırmak için bazı temel gereklilikleri karşılamalıdır. Boya molekülleri, TiO_2 ince filminin iletkenlik bandına verimli elektron enjeksiyonu yapmak ve elektrolitin aşamalı olarak süzülmesini önlemek için, TiO_2 nanoyapısının yüzeyine kuvvetli bir şekilde bağlanmalıdır (Robertson 2006). Boyanın uyarılmış hali, TiO_2 iletim bandından biraz daha yüksek olmalı, ancak TiO_2 'ye etkili bir yük enjeksiyonu için enerjide bir itici güç olması için yeterlidir. Ayrıca oksidize olmuş boya, redoks elektrolit tarafından verimli şekilde yenilenmesi (rejenerasyon) için zemin durumu yeterince düşük enerjide olmalıdır. Boya, tercihen geniş bir dalga boyu aralığını kapsayan, görünür veya yakın IR bölgesindeki ışığı soğurmalıdır. Boyadan TiO_2 'ye elektron transferi işlemi, boya temel seviyesinde istenmeyen rekombinasyonla rekabet edebilecek kadar hızlı olmalıdır (Haque *et al.* 2005; Robertson 2006).

Pekçok metal kompleksi ve organik boyalar sentezlenmiş ve duyarlılaştırıcı olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, Şekil 9'da gösterilen yapıda olduğu gibi cis-Di (tiyosiyanat) bis (2,2'-bipiridil)-4,4'-dikarboksilat) rutenyum (II) N3, N-719 ve siyah boyalar olarak kodlanmış, mükemmel güneş ışığı emici ve yük-transfer duyarlılaştırıcıları vardır. Bu boya tiplerinde % 10'u aşan dönüşüm verimliliğine ulaşılmıştır (Nazeeruddin *et al.* 1993; Chiba *et al.* 2006).



Şekil 9. BDGG'lerde kullanılan ve % 10'dan fazla göze verimliliği veren bazı Ru-polipiridil boya örnekleri. TBA = tetra-n-bütülamonyum (Buscaino *et al.* 2008).

BDGG'de yüksek bir ışık-enerji dönüşüm verimliliği elde etmek için, yarıiletken parçacık yüzeyine bağlı olarak boya molekülünün özellikleri çok önemlidir. Bu istenen özellikler şu şekilde özetlenebilir:

- Ara yüzey özellikleri: Yarıiletken yüzeyine iyi tutunmalı ve iyi emilim (adsorpsiyonu) göstermelidir.
- Pratik özellikler: Örneğin boya molekülünün yüzeye tutunması için kullanılan çözücüde yüksek çözünürlük göstermelidir (Sonmezoglu *et al.* 2012).
- Kararlılık: Emilen boya molekülü, doğal ortamdaki gün ışığına maruz kalma durumunda yaklaşık 20 yıllık bir çalışmayı sürdürmek için çalışma ortamında (yarıiletken-elektrolit arayüzünde) dengeli olmalıdır, yani en az 10^8 redoks döngüsü (Green 1982; Hagfeldt and Gratzel 2000).
- Kinetik (devinim): Boyanın uyarılmış seviyeden yarıiletkenin iletim bandına elektron enjeksiyonu işlemi, rakip, istenmeyen relaksasyon (dinlenme) ve reaksiyon yollarını aşmak için yeterince hızlı olmalıdır. Molekülün uyarıtımı (üst seviyeye uyarılması) tercihen metal-ligand (merkezi atoma bağlı atom, molekül veya iyon) yük transfer (MLCT) tipinde olmalıdır.

- Soğurma (absorpsiyon): Boya, yaklaşık 920 nanometreye kadar dalga boylarında ışığı soğurmalıdır. Yani, molekülün uyarılmış seviye enerjisi yaklaşık 1,35 eV üzerinde, tek bant aralıklı bir güneş gözesinin ideal bant aralığına tekabül eden elektronik temel seviyesi ile kıyaslanabilir olmalıdır (Wolfbauer *et al.* 2001).
- Enerji Bilgisi: Enerji kayıplarını en aza indirmek ve fotovoltajı maksimum hale getirmek için, emilen (yüzeye tutunmuş) boya molekülünün uyarılmış hali TiO_2 'nin iletken bant kenarının biraz üzerinde olmalı ve elektron enjeksiyon işlemi için yeterince yüksek, kuvvetli bir itici güç sunmak için yeterli olmalıdır. Aynı nedenden dolayı, boyar maddenin valans bandı (temel seviyesi) elektrolitin redoks potansiyelinin biraz altında olmalıdır.

Redoks elektrolit

BDGG'de, boya rejenerasyonu ve foto elektrot ile karşı elektrot arasındaki elektron transferini tamamlamak için elektrolit gereklidir. Elektrolit, bir redoks çifti ve organik bir çözücü, tipik olarak asetonitril (ACN) içinde çözünen bazı katkı maddelerinden oluşan bir sıvıdır. Elektrolitte kullanılan çözücü seçimi etkilidir. Elektrolit için alkoller, propilen karbonat, γ -bütirolakton, tetrahidrofuran, N, N-dimetilformamid (Hara *et al.* 2001; Kato *et al.* 2009; Law *et al.* 2010) yanısıra farklı tipte nitril solventi (Yu *et al.* 2011) gibi çeşitli çözücüler üzerine farklı çalışmalar vardır. Bununla birlikte, asetonitril çözücüsünün şimdiye kadar en başarılı ve verimli olduğu kanıtlanmıştır. Asetonitril düşük viskoziteye, iyodin tuzu ve katkı maddeleri de dâhil olmak üzere elektrolit bileşenlerini çözmek için iyi çözünürlüğe sahiptir. ACN tabanlı bir BDGG için kaydedilen ışık-enerji dönüşüm verimliliği % 12'ye kadar çıkmaktadır (Yu *et al.* 2010; Yella *et al.* 2011).

Bir redoks çifti BDGG performansını belirlemede çok önemli bir rol oynamaktadır. Redoks çifti, rekombinasyonu önlemek için oksitlenmiş (S^+/S^*) boyanın mümkün olduğunca hızlı bir şekilde indirgenmesini sağlamakla görevlidir. Bunun için de, ideal redoks çiftinin aşağıdaki gereksinimleri karşılaması gerekir:

- ✓ Boya rejenerasyonları için yeterli bir itici güç sürdürürken, redoks çiftinin potansiyeli boya molekülünün oksitlenmiş enerji seviyesinden daha az negatif olmalıdır.
- ✓ Arayüzeyde elektron rekombinasyon kinetiği yavaş olmalıdır.
- ✓ Görünür dalga boyuna sahip ışık yokluğunda ışığın soğurulması önlenmelidir.
- ✓ Karşıt elektrotta hızlı elektron transfer kinetiği olmalıdır.
- ✓ Etkili (etkin) kütle transferi için iyi difüzyon özellikleri olmalıdır.

- ✓ Elektrolit içindeki yük taşıyıcılarının yüksek konsantrasyonunu sağlamak için çözücü içinde mükemmel bir çözünürlük olmalıdır.
- ✓ Gözenin diğer bileşenlerine kimyasal olarak inert olmalıdır (Hauch *et al.* 1998).

BDGG'de elektrolit olarak yaygın biçimde bir çözücü içerisinde iyodür/triiodür kullanılır. Çünkü redoks çiftinin en çok yönlü olanlarından biri olduğu kanıtlanmıştır ve aynı zamanda uzun vadeli kararlılığı da vardır (Shi *et al.* 2008). Bununla birlikte, bu kimyasalın doğası gereği çok aşındırıcıdır (korozyon) ve bu nedenle hücredeki diğer bileşenlerin seçimini sınırlar. Bu nedenle araştırmalar alternatif, iyot içermeyen redoks çiftlerine doğru ilerlemiştir. 2011 yılında, bir porfirin boya ile kombinasyon halinde bir kobalt tabanlı elektrolitten yapılmış bir BDGG ile, % 12'ye kadar bir dönüşüm verimi elde edilmiştir (Yella *et al.* 2011). 1000 saatin üzerinde güneş ışığına maruz kalma koşullarında olağanüstü uzun vadeli kararlılık çalışmalarında başarı elde edilmiştir (Gao *et al.* 2014).

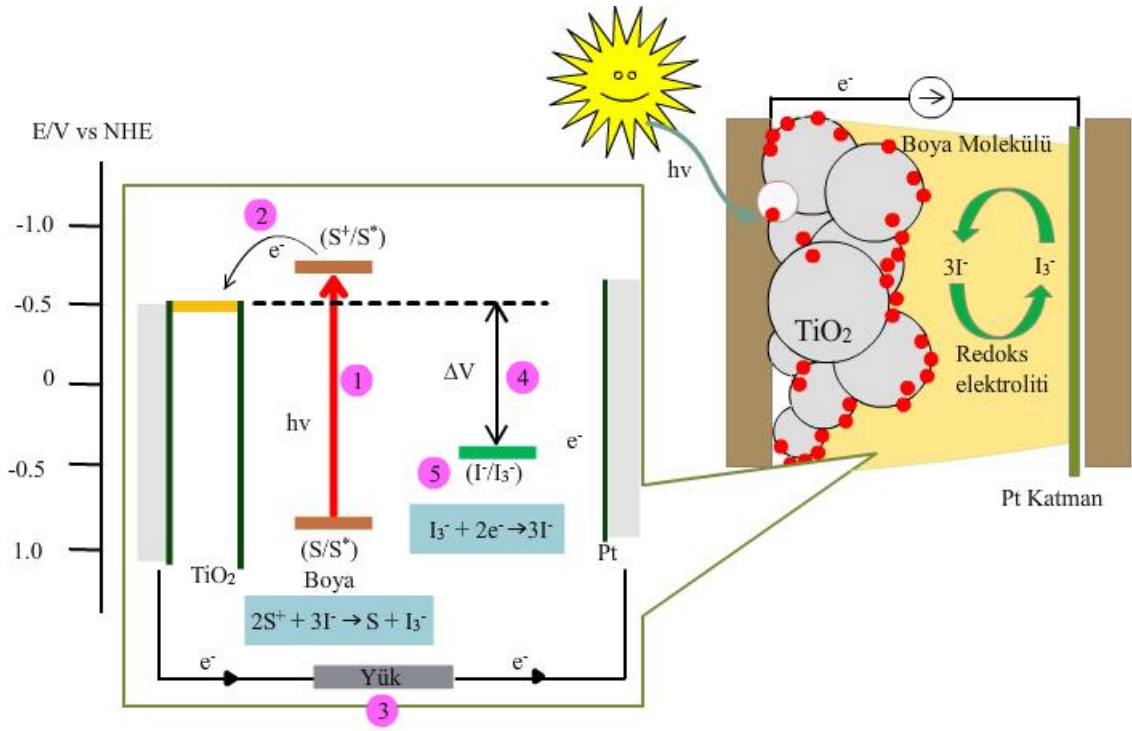
Karşıt elektrot

Karşıt elektrotlar (CEs), BDGG'nin en önemli kısımlarından biridir. Karşıt elektrodun rolü, elektron enjeksiyonundan sonra duyarlılaştırıcıyı (boya) yenilemek için aracı maddeler olan redoks türlerini (yani iyodür/triiodür redoks türleri) azaltmaktır. Genellikle redoks çifti olarak kullanılır. Boya rejenerasyonu triiodin üretir (Denklem 1.4) ve karşıt elektrot da bunu iyodür iyonuna indirger (Denklem 1.6).

Genel olarak, bir BDGG karşıt elektrot, bir TCO cam üzerine biriktirilen az miktarda platin (Pt) katalizöründen hazırlanır. Pt, yüksek katalitik aktivitesi ve iyodür elektrolide karşı kararlılığı nedeniyle seçilen malzemelerdir (Papageorgiou *et al.* 1997; Fang *et al.* 2004; Kim *et al.* 2006). Fakat bu element çok pahalı ve temin edilmesi zordur. Pt'nin yerini alacak şekilde alternatif CE materyallerini belirlemek için birçok çalışma yapılmıştır. Örneğin karbon malzemeleri, iletken polimerler ve geçiş metalleri birkaç alternatif CE malzemeleridir (Thomas *et al.* 2014).

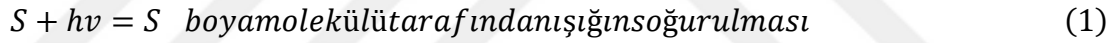
BDGG'nin Çalışma Prensibi

Boya ile duyarlılaştırılmış güneş gözesinin çalışma prensibi Şekil 10'da gösterilmiş ve aşağıda tarif edilmiştir.



Şekil 10. BDGG'nin çalışma prensibinin şematik görüntüsü.

1.) BDGG üzerine ışık radyasyonu düştüğünde, duyarlılaştırıcı tarafından bir foton soğurulur. Bu duyarlılaştırıcının temel seviyeden uyarılmış seviyeye uyarılmasına yol açar (S^*).



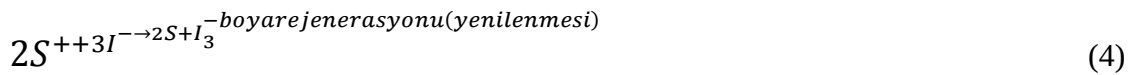
2.) Uyarılmış elektronlar TiO_2 'in iletkenlik bandına (CB) enjekte edilir. Okside olan uyarılmış duyarlılaştırıcı S^+ .



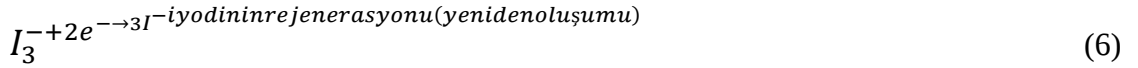
3.) Elektronlar nano-kristal TiO_2 tabakası boyunca iletken alt tabakanın arka kontağına difüze olurlar ve dış devreden karşıt elektroda doğru akarlar.



4.) Duyarlılaştırıcının (S) temel seviyesi, daha sonra iyodid redüksiyonu boyunca elektrolitten sağlanan elektron tarafından eski haline geri getirilir. Bununla birlikte, BDGG'nin dönüştürme verimliliğini düşüren istenmeyen iki büyük rekombinasyon reaksiyonu vardır: TiO_2 'deki uyarılmış elektron doğrudan elektrolit içindeki oksitlenmiş duyarlılaştırıcı veya oksitlenmiş redoks çiftiyle birleşebilir.



5.) İyodür, triiyodürün karşıt elektrotta indirgenmesiyle tekrar üretilir.



Aydınlatmanın ardından, duyarlılaştırıcı femtosaniye mertebesinde ışıkla uyarılır ve elektron enjeksiyonu, boyanın uyarılmış halinden (seviyesinden) (S^*) TiO_2 iletim bandına (CB), pikosaniyenin de altında bir skalada çok hızlı bir işlem gerçekleşir. Oksitlenmiş boyanın redoks elektrolit ile redüksiyon oranı, yaklaşık nanosaniye zaman ölçeğinde gerçekleşir. Fotoenjeksiyonlanmış CB elektronlarının, oksitlenmiş boya molekülleri ile ya da elektrolit redoks çiftinin (I_3^- iyonları oksitlenmiş formu ile rekombinasyonu, mikrosaniye mertebesinde gerçekleşir (Hagfeldt and Gratzel 2000). İyi bir kuantum verimi elde etmek için, yük enjeksiyon hızı pikosaniye aralığında veya altında olmalıdır. Sonuç olarak, BDGG'nin performansı için hayati önem taşıyan, uzun süreli bir yük ayırımı sağlamak amacıyla duyarlılaştırıcıyı hızlı bir şekilde toplamak, uzun vadeli kararlılık elde etmek için önemlidir (Grätzel 2005).

BDGG'lerin performansını belirlemek için temel parametreler

Güneş gözlerinin performansı aşağıdaki dört parametre ile belirlenir:

1.) Açık Devre Gerilimi (V_{OC}): Çıkış akımı sıfır ise göze açık devre durumundadır ve gözenin voltajına açık devre voltajı denir. Açık devre voltajı, yarıiletkendeki elektronların sözde (quasi) fermi seviyesi ile elektrolit içindeki redoks aracısının (aracı olan) kimyasal potansiyeli arasındaki enerji farkı ile ilgilidir.

2.) Kısa Devre Fotoakımı (I_{SC}): Çıkış voltajı sıfır ise hücrenin kısa devre durumunda olduğu söylenir. Kısa devre akımı, elektron-hole çiftlerine dönüştürülen fotonların mutlak sayısına eşittir. I_{SC} , güneş hücresinin alanına, ışığın şiddetine doğrudan bağlı fotonların sayısına, güneş hücresinin optik özelliklerine, taşıyıcıların (yük) yaşam süresine (ömrüne) ve yüzey pasivizasyonunun toplanma olasılığına bağlıdır. Genel olarak (I_{SC}) kısa devre fotoakımı, kısa devre akımının hücrenin aktif alanına bölünmesine karşılık gelen kısa devre akım yoğunluğu (J_{SC}) formunda ifade edilir. Kısa devre fotoakımı (I_{SC}) esasen duyarlılaştırıcı tarafından güneş spektrumunun görünen kısmında hasat edilen (soğurulan) güneş ışığının miktarı ile ilgilidir.

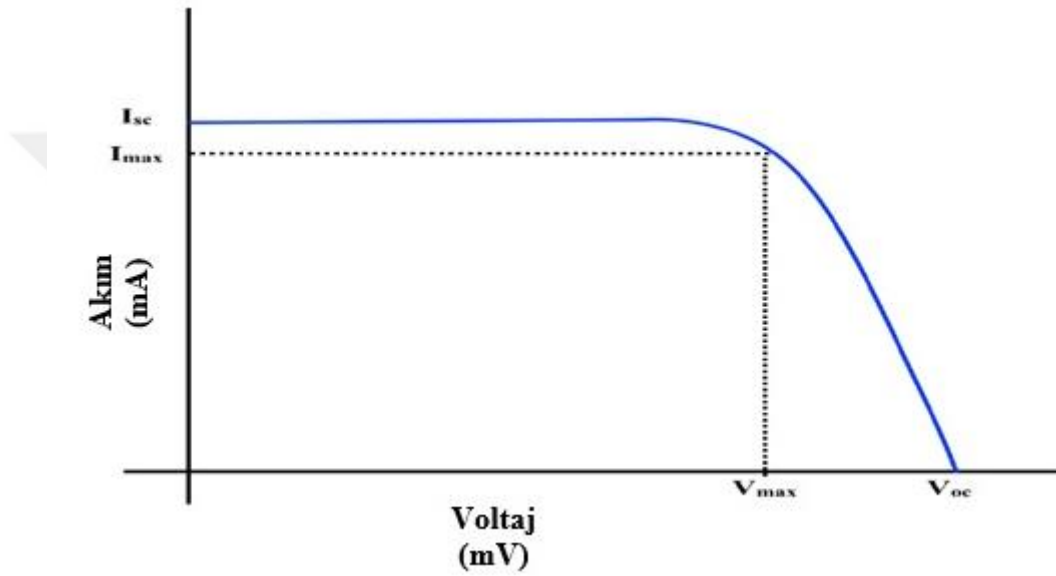
3.) Dolum (Fill) Faktörü: Dolum (fill) faktörü hücre verimliliğinin önemli bir parçasıdır. Yüksek V_{OC} ve I_{SC} , yüksek verimlilik elde etmek için şarttır. Ancak düşük doldurma faktörü ile eşleştirildiğinde (karşılaştırıldığında), hücrenin genel verimliliği düşük kalacaktır. Çıkış piki gücünün (the ratio of peak output power) $P_{max} = V_{max} I_{max} V_{OC} I_{SC}$ 'ye oranı bir hücrenin dolum faktörü olarak adlandırılır.

$$FF = \frac{I_{max} \times V_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} = \frac{P_{max}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (7)$$

Burada Şekil 11’de gösterildiği gibi I_{max} ve V_{max} sırasıyla hücrenin I-V grafiğinde maksimum güçteki akım ve voltaj değerleridir.

4.) Dönüşüm Verimliliği (η): Güneş hücresinin enerji dönüştürme verimliliği, hücre tarafından üretilen maksimum gücün (P_{max}), hücrenin temsili alanındaki (aktif alan) ışık şiddetinin gücüne (P_{light}) bölümü olarak tanımlanır.

$$\eta = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{ışık}} = FF \times \frac{I_{sc} \times V_{oc}}{P_{ışık}} \quad (8)$$



Şekil 11. Bir BDGG’nin I-V grafiği karakteristiği

Güneş hücresinin verimliliği, hücrenin sıcaklığına ve aydınlatma kalitesine, yani toplam ışık yoğunluğuna ve yoğunluğun spektral dağılımına bağlıdır. Bu nedenlerden yola çıkarak, herhangi bir laboratuvar da güneş gözelerinin testini genelleştirmek için standart bir ölçüm koşulu geliştirilmiştir. Karasal (yeryüzeyine ait- yer yüzeyinde) bir güneş gözesini test etmek için kullanılan standart koşul, hücrenin sıcaklığı 25°C olduğunda AM 1,5’de ve 1000W/m^2 ışık yoğunluğudur. Bu koşullardaki güneş gözesinin çıkış gücü, gözenin veya modülün nominal (sayısal) gücüdür ve maksimum değerlerde (W_p) bildirilir.

BDGG’ler için karakterizasyon teknikleri.

BDGG’lerin karakterizasyonu için temel teknikleri aşağıdaki gibi belirtilmiştir.

1. Akım-Voltaj (I-V) Ölçümü: Bir BDGG’nin akım voltaj karakteristiğinin ölçümü fotovoltaiik performansın değerlendirilmesi için en önemli ve geleneksel yöntemdir. Güneş ışığı simülasyonu altında bir Keithley 2400 kaynak metre üzerinde gerçekleştirilir. Genellikle 100mW/cm^2 ışınlımlı hava kütlesi 1,5 evrensel (AM 1,5) standart bir aydınlatma kullanılır. Tipik

bir I-V eğrisi Şekil 11'de gösterilmiştir. I-V ölçümünden, yukarıda belirtilen dört parametre (V_{oc} , J_{sc} , FF ve η) belirlenebilir.

2. Olaydaki foton-elektron dönüşüm etkinliği, (IPCE) ölçümü: Bir BDGG hassasiyeti, olaydaki ışığın dalga boyuna göre değişir. Olaydaki foton-elektron dönüşüm etkinliği (IPCE), güneş hücresi tarafından üretilen elektron sayısının, monokromatik ışık radyasyonu altında etkin yüzeydeki fotonların sayısına oranını ölçer.

$$IPCE(\lambda) = \frac{\text{toplananelektronsayısı}}{\text{olaydakifotonsayısı}} = \frac{h \cdot c \cdot J_{sc}}{P \cdot \lambda \cdot e} \quad (9)$$

Burada $I(\lambda)$, λ dalga boyunda monokromatik aydınlanma altında hücre tarafından elde edilen fotoakım ($\mu A cm^{-2}$), P_{in} λ dalga boyunda optiksel giriş gücü ($W m^{-2}$), e elektronun yükü, h Planck sabiti, ν ışığın frekansı, c ise ışığın boşluktaki hızıdır. Farklı şekilde belirtilmemişse, IPCE, kısa devre koşulları altında ölçülür ve fotovoltaj etki spektrumunda ilgili dalga boyuna karşı grafiksel olarak görüntülenir (gösterilir). IPCE ölçümü, bir BDGG'nin kısa devre fotoakımının dolaylı olarak belirlenmesinde de yararlıdır.

3. J_{sc} Akım Durağanlığı ve V_{oc} Açık Devre Zamanı

Boya ile duyarlılaştırılmış güneş gözesinin elektron rekombinasyon süreçlerini araştırmak için açık devre voltaj bozunumu (OCVD (Open circuit voltage decay)-ADVB) analizi uygulanmaktadır. Bu analiz açık devre gerilim bozunum bilgisinden elektron ömrünü hesaplamak için geçerli bir yoldur. Ölçümün başlangıcında, güneş gözeleri, $100 mW/cm^{-2}$ şiddetinde bir beyaz LED ile sabit bir gerilime kadar aydınlatılmış, ardından ışık kapatılmış ve açık devre gerilim bozunum bilgisi kaydedilmiştir. V_{oc} bozunma oranı, elektron ömrünün doğrudan bir yansımasıdır. Çünkü fazla elektron, aydınlatmanın kesilmesi durumunda elektrolit içindeki tuzak durumları ve oksidatif türleri ile rekombinasyona uğrar.

4. Geçici Fotoakım Yanıtı (Açık/Kapalı)

BDGG için önemli gereksinimlerden biri, dış mekan uygulamaları için ışık aydınlatması altında ışık durağanlığıdır. Bu ölçümde açma-kapama (başlatma-durdurma) anahtarını kontrol edilir. Fotoakım yoğunluğunun ışık durumunda aniden artması beklenir. Hücrelerin hızlı bir şekilde ilettime başladığını, daha yüksek fotoakım yoğunluğu ve başlatma süresinde gecikme olmaması istenen bir durumdur. Bu sonuçların ortaya çıkması hücrenin sağlam olduğunu gösterir. Ayrıca, bir BDGG'nin foto yanıt (çoklu başlatma) kapasitesini değerlendirmek için başlatma/durdurma döngüsü kullanılabilir. Fotoelektrokimyasal süreçte, fotoakım azınlık taşıyıcılarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, gözlemlenen fotoakımın yönü, çoğunluk yükünün taşıdığı tip hakkında yorum yapmaya imkan sağlar.

Işığı AÇIK ve KAPALI konuma getirirken gözlenen keskin kenarlar, örneklerin hatasız olduğunu ve aydınlatma sırasında oluşan yük akışına engel olmadan yüksek verimli güneş pillerinin geliştirilmesi için uygun olabileceğini gösterir.



MATERYAL METOD

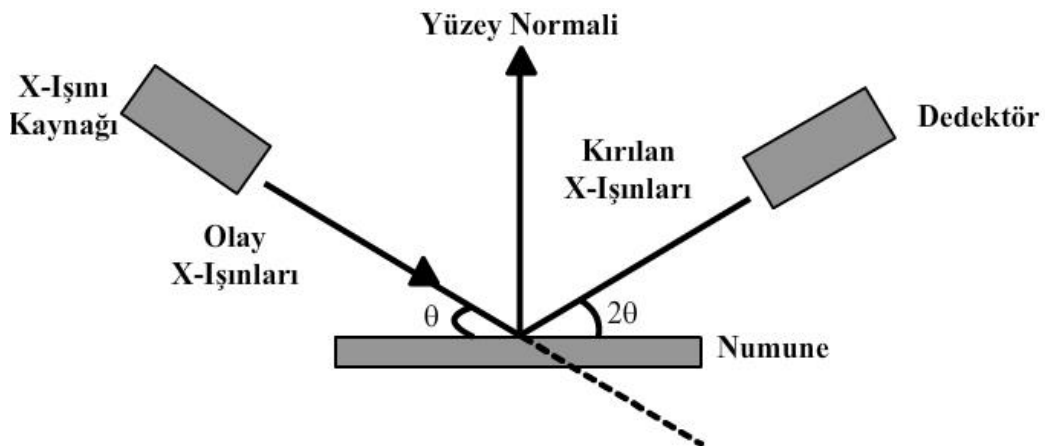
Nanomateriyallerin Karakterizasyon Teknikleri

X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı (XRD) tekniği, malzemelerin yapısal özelliklerini ortaya koymak ve kristal yapı/faz, kafes parametreleri, kristalin boyutu, tek kristallerin yönlenmesi, çok kristallerin tercih edilen yönlenmesi, kusurları, türleri vb. gibi özellikleri ile ilgili bilgi elde etmek için kullanılır (Mulmudi *et al.* 2011). Bu teknik ince filmler, bulk ve nanomalzemeler için uygundur. Nanoyapılar durumunda, kafes parametresindeki değişiklik, filmde mevcut olan gerginlik doğası hakkında fikir verir. XRD'de, kırınımın oluşması için örnek üzerinde paralelleştirilmiş tek renkli bir X-ışını demeti kullanılır. Yapısal bir girişim, yalnızca, belirli bir θ 'nın, yol farkının dalga boyunun integral çarpanı (n) olduğu (hkl) düzlemlerle ilişkilendirilir. Buna dayanarak, Bragg kırılma yasası şu şekilde ifade edilir:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad 10$$

X-ışını kırınımı olayında λ dalgaboyu, d düzlem içi mesafe, θ saçılma (kırınım) açısı, n ise tam sayı olarak adlandırılan kırınım (sayısı) sırasıdır. Nanoyapılarda, X-ışınları belirli bir açıdaki yönlendirilmiş kristaller tarafından kırınır. Bu durum Bragg kırılmasına karşılık gelir. θ ve λ değerleri bilinirse, alanlar arası mesafe hesaplanabilir. XRD, $\theta - 2\theta$ tarama modu, $\theta - 2\theta$ salınım eğrisi ve ϕ tarama gibi çeşitli modlarda alınabilir. $\theta - 2\theta$ tarama modunda, örnek yüzeyi ile θ açısı arasında bir monokromatik X-ışını kullanılmaktadır. Dedektör hareketi, X-ışını kaynağına, her zaman X-ışını demetinin gelen yönü ile 2θ açı oluşturacak şekilde bağlanır (Şekil 12).



Şekil 12. X-ışını kırınımının şematik gösterimi (Agarkar 2014).

Ortaya çıkan spektrum, 2θ 'ya karşı dedektör tarafından kaydedilen şiddet arasındaki bir grafiktir.

$$Gelenışınıaçısı(\theta | i) = Yansıyanışınıaçısı(\theta_r) \quad (11)$$

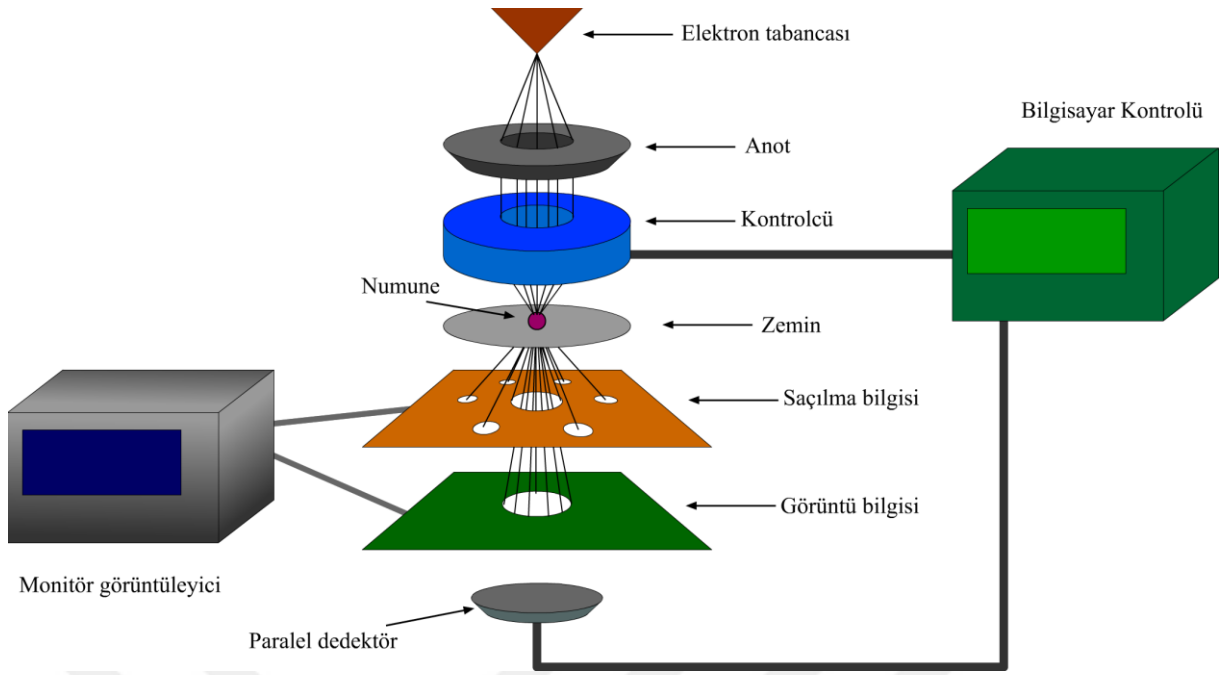
Bu durum, dedektörün kaynak olarak iki kat daha hızlı (θ) hareket ettirilmesi ile sağlanmıştır. Böylece, yalnızca gelen ışının açısı ile yansıyan ışının açısı eşit olduğunda, ölçülecek olan şiddet yansıyan ışına karşılık gelen X-ışınlarının şiddeti olacaktır. θ - 2θ taraması, bu açıları numune, dedektör ve X-ışını kaynağı ile korurlar. Nanomalzemeler, standart verilere göre pik noktalarında pozitif genişleme ve kaymalara neden olan yüzey efektlerine bağlı olarak daha küçük boyutlu kristaller ve önemli gerilmelere sahiptirler. Pik pozisyonlarındaki değişimlerden, d -aralığındaki değişim hesaplanabilir. Bu da, gerilme altında kafes sabitlerinin değişiminin sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Kristalite boyutu (D) Scherrer formülü kullanılarak hesaplanır:

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (12)$$

Burada, k = Scherrer Sabiti $\approx 0,9$, β = Tam Genişlikteki Yarı Maksimum (FWHM). XRD' nin tek dezavantajı, düşük atom numaralı malzemelere karşı daha az duyarlı olmasıdır. Bu nedenle genellikle yüksek atom numaralı malzemeler daha iyi tanımlanabilir. Bu gibi durumlarda, kırınmış X-ışınlarının düşük yoğunluğunun üstesinden gelmek için elektron veya nötron kırınımı kullanılabilir.

Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) (Cullity 1978; DIJKAMP *et al.* 1987), bir elektron demetinin numuneye odaklandığı ve bir büyütülmüş versiyonun bir flüoresan perde veya bir fotoğraf film tabakası üzerinde görünmesine veya bir CCD kamera tarafından algılanmasına neden olan bir görüntüleme tekniğidir.



Şekil 13. Geçirimli Elektron Mikroskobunun şematik gösterimi (Agarkar 2014).

TEM, ışık mikroskopi ile aynı temel ilkeleri kullanır. Ancak ışık yerine elektronları kullanır. Tipik bir TEM sütununun çizgi diyagramı Şekil 13'de gösterilmektedir.

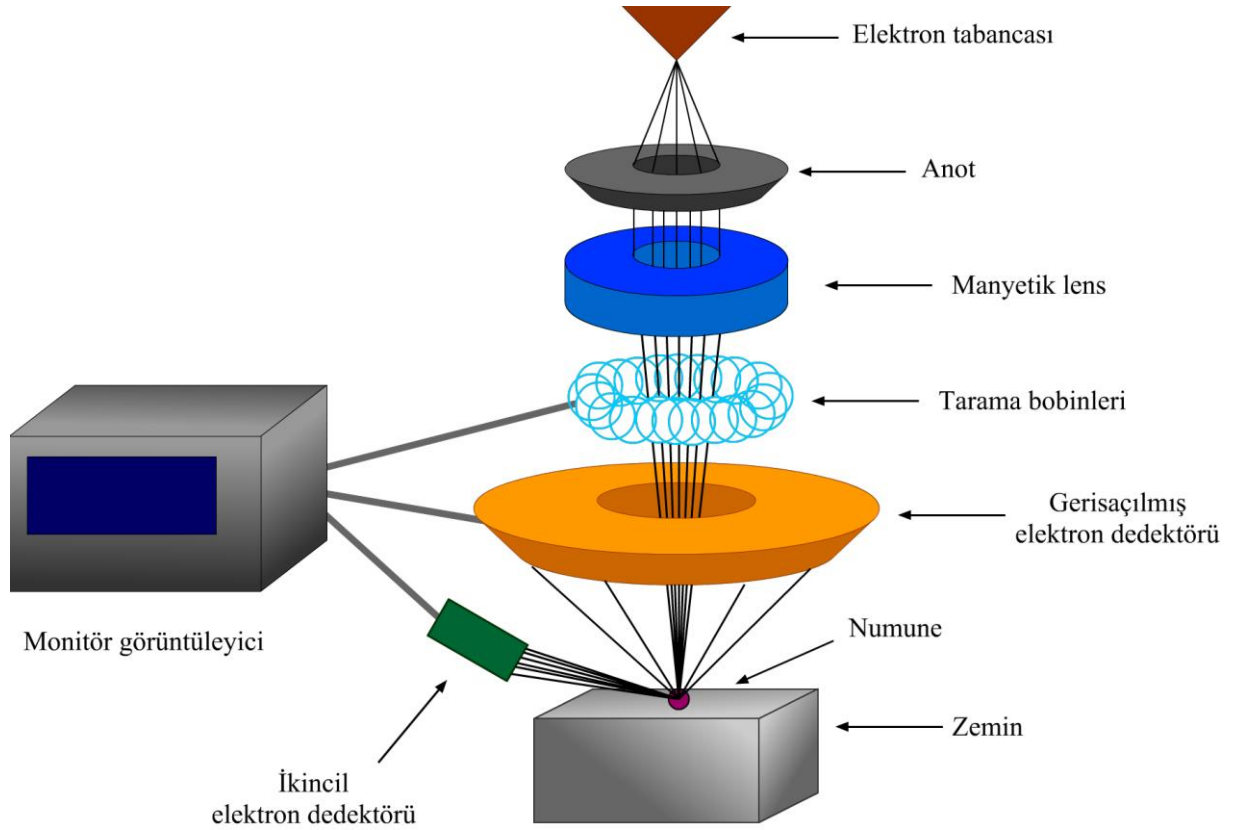
Sütun, bir elektron kaynağı, elektron ivmesi için elektrotlar, elektromanyetik odaklama ve sapırma lensleri ve bir CCD dizisi gibi elektron tespit sisteminden oluşur. Birkaç yüz kilovoltluk elektron enerjisini kullanarak, elektron ile ilişkili de Broglie dalga boyu, nanometre küçük bir fraksiyona indirgenebilir. Bu nedenle atomik çözünürlüklü görüntüleme uygulanabilir hale gelir. Aslında TEM, numuneyi oluşturan parçacıkların boyut, şekil ve düzenini belirlemek için kullanışlıdır. Üstelik seçilen alan elektron difraksiyonu (SAED) tekniği yardımıyla kafes düzlemlerinin belirlenmesi ve birkaç nanometre çaplı alanlarda sınırlandırılmış olan atomik ölçekli kusurların saptanması için oldukça yararlıdır. Kristalin malzemelerin kafes düzlemleri arasındaki d -aralığı, denklem 1.13 kullanılarak bir SAED modelinden hesaplanabilir:

$$dr = \lambda L \quad (13)$$

Burada L , numune ile fotografik plaka arasındaki mesafedir, λL kamera sabiti olarak bilinir ve r kırılmış halkaların yarıçapıdır. Doğrudan fotoğraf plakasından r ölçümü kolaydır. λL , standart bir malzeme (genellikle Ag) ile kalibre ederek cihazdan kurulabilir. Bu nedenle d değerleri kolayca elde edilebilir. Her d değeri belirli bir kristal yapı için belirli bir kafes düzlemine karşılık geldiğinden dolayı kristal bir numunenin kristal yapısının açıklaması SAED modelinden elde edilebilir. Bazı durumlarda SAED modeli, XRD aletinin sınırlı algılama limitinden dolayı XRD'ye kıyasla daha yararlıdır. Ayrıca XRD ölçümü genel bilgilendirme amaçlı kullanılmaktadır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Numunenin yüzeyinde yaklaşık 1 nm çapında bir çap noktasına odaklanmış ve yüzey boyunca ileri geri taranan (200 kV'luk demet enerjisi) elektron demeti kullanır. Bir numunenin yüzey topografisi, meydana gelen yansıyan (geri yansıyan) elektronlar veya olaydaki elektronlar ikincil elektronları yavaşlattığında numuneden çıkan elektronlar tarafından açığa çıkar.



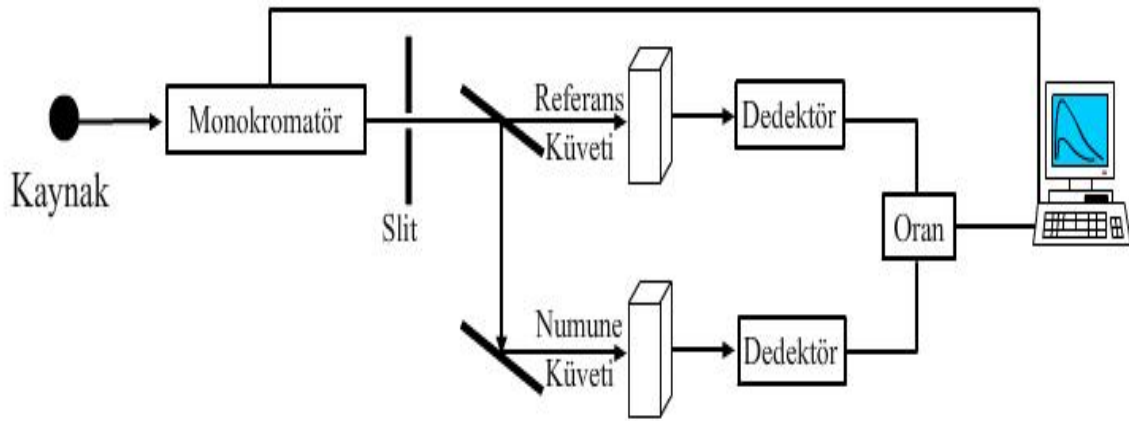
Şekil 14. Taramalı Elektron Mikroskobunun (SEM) şematik gösterimi (Agarkar 2014).

Her tarama çizgisi boyunca her noktada demet spotu (noktası) ve numune arasındaki etkileşim tarafından üretilen sinyale karşılık gelen görsel bir görüntü, aynı zamanda, bir televizyon resminin oluşturulma biçimine benzer bir katot radyasyon tüpünün yüzünde biriktirilir. Şimdiye kadar elde edilen en iyi uzaysal çözünürlük 1nm'dir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Li 2004), malzemelerin topografyası, morfolojisi, numune yüzeyinin yüksek çözünürlüklü görüntülerini üretebilen ve kompozisyon bilgisi hakkında bilgi edinmek için çok kullanışlı bir tür elektron mikroskopudur. SEM'in tipik bir şeması Şekil 14'te gösterilmektedir. Görüntünün oluşturulma şekli nedeniyle, SEM görüntüleri karakteristik üç boyutlu bir görünüme sahiptir ve numunenin yüzey morfolojisini değerlendirmek için kullanışlıdır. SEM, bir numunenin nispeten geniş bir alanını ve ayrıca dökme malzemeleri görüntüleme yeteneğine sahiptir.

UV-Vis-NIR absorpsiyon spektrofotometresi

UV-VIS spektroskopisi, elektronik iletim kaynaklı soğurma sinyallerinin kaydedilmesi ile ilgilidir. Yarıiletkenlerde, olaydaki foton enerjisi numunelerin bant boşluğu enerjisini aştığında soğurma gerçekleşir ve spektrometre tarafından sinyal kaydedilirken, yüzey serbest elektronlar olay frekansı ile tutarlı bir şekilde titreştiğinde soğurma gerçekleşir. Böyle bir spektrometre iki modda (i) iletim ve (ii) yansıtma modunda çalışabilir. İletim modunda genellikle çözücü içinde iyi dağılmış ince filmler ve kolloidal NP'ler (nanopartiküller) kullanılır. Opak (mat, ışık geçirmez) ince filmler ve çözücüler içerisinde dağılmayan NP'ler için optik ölçümler difüz yansıma (DRS) modunda yapılır.



Şekil 15. İletim modunda UV-Vis-NIR absorpsiyon spektrofotometresi şematik gösterimi

Şekil 15, UV-Vis spektrofotometrenin blok diyagramını göstermektedir. Kaynaktan gelen ışık alternatif olarak bir kesici (ayırıcı) ile iki demetten birine bölünür. Bir ışın numuneden ve diğeri referans yoluyla geçirilir. Genellikle bir fotodiyot olan dedektör, numune demetinin ve referans demetinin ölçülmesi arasında değişir. Bazı çift demetli aygıtlarda iki dedektör bulunur ve numune ve referans ışını aynı anda ölçülür. Diğer aygıtlarda, iki demet, bir demet kesici boyunca geçer ki bu kesici her seferinde bir demeti engeller.

Spektral geçişlerin genişlemesi: Sinyal genişlemesi için olası kaynaklar:

(a) Doppler Genişletme: Sıvılardaki ve gazlı numunelerdeki NP'lerin rastgele hareketi soğurma ve yayma (yayınlama) frekanslarının bir Doppler kayması göstermesine ve dolayısıyla spektrum çizgilerinin genişlemesine neden olur. Bu etki, çözeltilerde belirgin çarpışmalara bağlı olarak, gazlı numunelere göre sıvılarda daha belirgindir. Katı durumunda, parçacıkların hareketleri daha sınırlıdır ve katı yöndeki spektrumlar genellikle keskindir.

(b) Heisenberg'in Belirsizliği İlkesi: Bir sistem, sınırlı bir süre " δt " saniyelik bir enerji durumunda var ise o zamanın enerjisi " δE " derecesine kadar belirsiz olur (bulanık) ve $\delta E \times \delta t \approx h / 2\pi \approx 10^{-34}$ Js ile verilir. Burada h = Planck sabitidir. Genellikle uyarılmış durumun ömrü

10^{-8} saniyedir. Yani radyasyon frekansında 10^8 Hz bir belirsizlik vardır ki bu aslında UV-Vis frekans rejimi (10^{14} - 10^{16} Hz) ile karşılaştırıldığında küçüktür.

Spektral çizgilerin yoğunluğu: Spektral çizgilerin yoğunluğuna karar veren üç temel faktör vardır:

(i) *Geçiş olasılığı*: Bir sistemin, genellikle kuantum mekanik seçim kurallarına göre yönetilen başka bir devire geçiş olasılığı;

(ii) *Durum sayısı*: Başlangıçta geçişin gerçekleştiği devrede atom / molekül sayısı. Bu seçim şu denklem ile belirlenir: $N_{\text{üst}} / N_{\text{alt}} = \exp(-\Delta E/kT)$; burada $\Delta E = E_{\text{üst}} - E_{\text{alt}}$, T = sıcaklık (K), k = Boltzman sabiti = $1,38 \times 10^{-23}$ J/K dir.

(iii) *Konsantrasyon ve yol uzunluğu*: Numunenin, bir ışın demetinden enerjiyi soğurduğu açıktır. Bu numuneden ne kadar çok ışın demeti geçerse numune ışın demetinden o kadar çok enerji soğurması yapacaktır. Numunenin miktarının yanı sıra, numunenin konsantrasyonu da enerji absorpsiyonu için belirleyici faktördür. Buna dayanarak, sıklıkla şu şekilde yazılı olan Beer-Lambert kanunları:

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\kappa cl) \text{ veya } \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon cl} = T \quad (14)$$

Burada κ = sabit, göz önüne alınan belirli spektroskopik geçişleri ifade eder. T = geçirgenlik = $\frac{I}{I_0}$, ϵ = molar soğurma katsayısıdır.

Denklemin tersine çevrilmesi ve logaritmalar alınması,

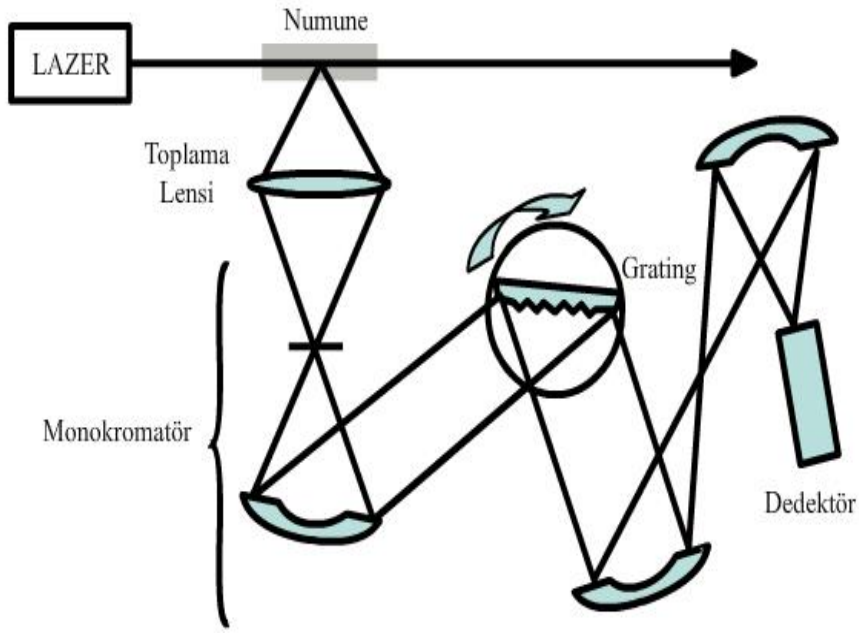
$$\frac{I_0}{I} = 10^{\epsilon cl} \text{ veya } \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \epsilon cl = A \quad (15)$$

Burada A = soğurma / optik yoğunluktur.

Böylece, soğurma doğrudan konsantrasyon ile orantılıdır ki yol uzunluğu ve molar sönümlleme (yok olma) katsayısının belirli ölçüm için sabit olması beklenir. UV ve görünür ışık için kullanılan kaynaklar sırasıyla döteryum ve tungsten lambalardır ve kullanılan dedektör genellikle bir fotomültiför tüpüdür (PMT).

Raman spektroskopisi

Şeffaf bir madde içerisinden görünür ışık demeti geçirildiğinde, az miktarda radyasyon enerjisi saçılır. Saçılma, diğer tüm yabancı maddeler titizlikle maddenin dışına atılsa bile devam eder. Monokromatik radyasyon kullanılırsa, saçılan enerji hemen hemen tümüyle olay frekansı radyasyonundan oluşuyorsa, bu Rayleigh saçılması olarak adlandırılır. Buna ek olarak, gelen ışının üstünde ve altında belirli kesikli frekanslar saçılacak olursa, buna Raman saçılımı denir.



Şekil 16. Raman spektrometrisinin şematik gösterimi.

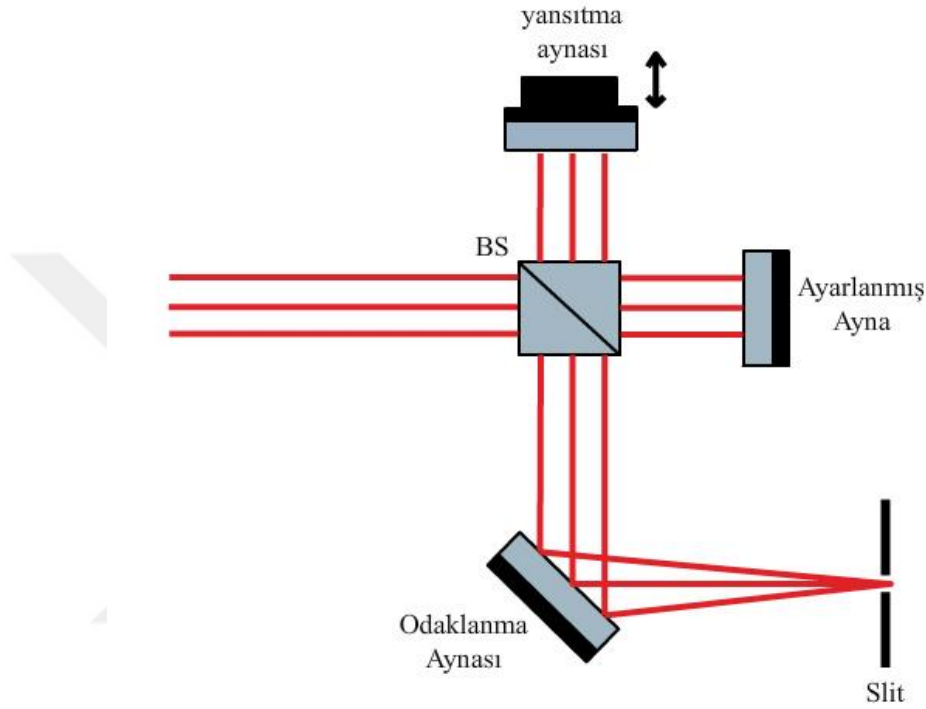
Kuantum radyasyon teorisine göre, ' $h\nu$ ' enerjisine sahip fotonlar moleküllerle çarpıştığında ve çarpışma mükemmel derecede esnekse, bunlar değişmeden saptırılacaktır. Böylece, mevcut olay ışığına dik açıyla enerji toplamak için yerleştirilen bir detektör, ' $h\nu$ ' enerjisinin fotonları, yani ' ν ' frekansının radyasyonunu alacaktır. Bununla birlikte, çarpışma sırasında enerjinin foton ve molekül arasında değiştirilmesi meydana gelebilir. Bu çarpışmalar esnek değildir. Molekül, sadece kuantum yasalarına uygun olarak enerji miktarını kazanabilir veya kaybedebilir. Yani enerji değişimi, ΔE joule, izin verilen iki durum arasındaki enerjideki fark olmalıdır. Yani, ΔE , molekülün titreşim ve / veya dönme enerjisindeki bir değişimi temsil etmelidir. Eğer molekül ΔE enerji kazanıyorsa, foton $h\nu - \Delta E$ enerjisiyle dağılır ve eşdeğer radyasyon $\nu - \Delta E / h$ frekansına sahip olacaktır. Tersine, eğer molekül ΔE enerjisini kaybederse, saçılma frekansı $\nu + \Delta E / h$ olacaktır. Olay radyasyonundan daha düşük bir frekansta saçılan radyasyonlara Stokes radyasyonu, daha yüksek frekansta saçılmalara anti-Stokes radyasyonu denir. Birincisi, moleküler enerjideki artışı beraberinde getirirken (ki daima belirli seçim kurallarına tabi olarak ortaya çıkabilir) ikincisi bir azalmayı beraberinde getirir (sadece molekül başlangıçta uyarılmış bir titreşim / dönme durumunda olduğunda ortaya çıkabilir). Stokes radyasyonu genellikle anti-Stokes radyasyonundan daha yoğundur. Şekil 16, şematik olarak Raman spektrometrisini göstermektedir.

Tipik bir Raman Spektrometresi, bir lazer demetinden [çok dar, monokromatik, tutarlı (koherent) ve güçlü] oluşur. Lazer demeti, genellikle numune ile doldurulmuş dar bir cam veya kuvarz tüpten yani hücreden geçirildiğinde, ışık, numuneden yanlamasına saçılır. Saçılan ışın bir mercekle toplanır ve bir ızgaralı monokromatör içine geçirilir. Sinyal, hassas bir

PMT ile ve amplifikasyondan sonra ölçülür ve genellikle Raman tayfını gösteren bir bilgisayar tarafından işlenir.

Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) Spektrometreleri çok hızlıdır ve dağınık tipe kıyasla daha yüksek çözünürlük kapasitesine sahiptir (Levine *et al.* 1989). Ancak tüm spektral bileşenler aynı anda kaydedildiğinden floresan gürültüsüne karşı daha savunmasızlardır.



Şekil 17. Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) spektrometresinin Michelson interferometresi şeklinde şematik gösterimi

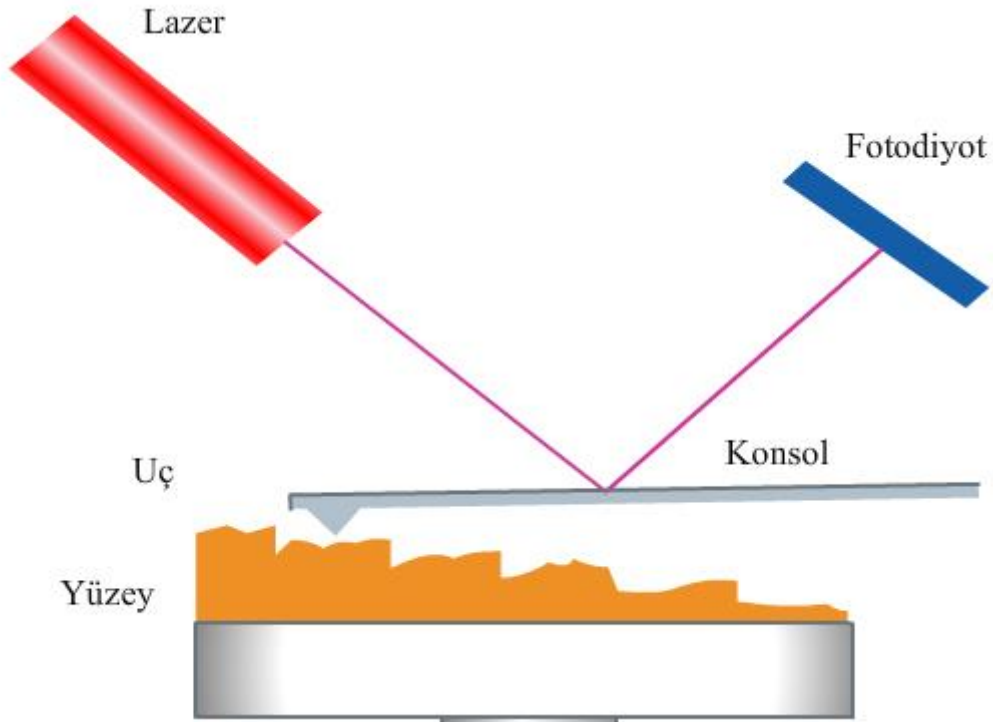
Floresan, ışığa bağlı gürültünün girişimini önlemek için uyarma kaynağının dalga boyu daha uzun olmalıdır. Bu spektrometreler için en yaygın uyarılma kaynağı, arka plan gürültüsünün azaltılması için 1064 nm' de Nd-Yag'dir (Aragon *et al.* 1999). Bu uyarılma dalgaboyu nedeniyle, duyarlılık seviyesinin düşmesine neden olan FTIR, son zamanlarda genelde rutin katı (bulk) analizle sınırlıdır. FTIR spektrometresi, tüm interferometrelerin en yaygın olanı yani Michelson interferometresi üzerine kuruludur. Tipik bir Michelson interferometresi, Şekil 17'de gösterildiği gibi, bir duran ayna, bir çevirme aynası ve merkezdeki bir demet bölücüsünden oluşur. Demet ayırıcı genellikle 50:50, yani olay gücünün yarısı iletilir ve yarı yansıyan anlamına gelir. Dalgalardan biri sabit bir ayna uzaklığından ($2L$) yansıyorken diğer dalga hareketli aynadan yansıyarak ($2L + 2d$) mesafeyi uzatır ki burada ' d ', çevirme aynasının merkezi konumdan hareket ettiği mesafedir. Geri gelen dalgalar, birbirine müdahale ederek dedektör üzerinde bir girişim deseni oluşturur. Çünkü optik yol farkı ($2d$), dalga boyunun bir katına eşitse yapıcı bir girişim meydana gelir ve bunun tersi ($2d$) $(n + 0,5) \lambda$ eşitse

oluşur. Doğal olarak, elde edilen değerler uzay alanında bulunur ve bu fonksiyonun Fourier Dönüşümü, dalga formu alanındaki gelen sinyalin spektrumunu verir.

Bu spesifik absorpsiyonlar, bağların moleküler titreşiminin sonucudur. FTIR, katı, sıvı veya gaz numunesinin kızılötesi spektrumunu elde etmek için kullanılan bir tekniktir. FT terimi Fourier dönüşümüdür ve ham verinin gerçek spektruma dönüşümü biçimindedir. Işıkların numune tarafından emilmesi ölçülmekte ve bu karakteristik dalga boyu tepkileri analiz için kullanılmaktadır.

Atomik kuvvet mikroskopisi (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) nanoboyutta ince filmlerin yüzey profilini araştırmak için kullanılır. İnce ucu olan bir manivela (konsol), ilgilenilen ince filmin üzerine nokta vuruşu yapabilecek şekilde ayarlanır. Bu manivela bir engel ile karşılaştığında (diğer bir deyişle yüzey özelliklerinden dolayı) sarmaya maruz kalır. Manivelanın sarması bir lazer tarafından izlenir. Bu sarma ince film yüzeyi hakkında bilgi verir. Bir AFM'nin şematığı Şekil 18' de gösterilmektedir.



Şekil 18. Atomik kuvvet mikroskobunun şematik gösterimi

Atomik kuvvet mikroskobu malzemeyi gerektiği takdirde x, y ve z boyutlarında tarayabilir ve altlık yüzey topolojisinin 3D görüntüsünü verebilir. Mikroskop çözünürlüğü x, y düzlemleri için 0,1 ila 1 nm ve z düzlemi için 0,01 nm aralığındadır. Bu teknoloji sıvı ortamda da çalışabilir. Bu nedenle malzeme analizi ve özellikle biyolojik veya mikro-akışkan uygulamalar için yararlıdır. AFM kullanarak numune ölçümü yapmak için birkaç farklı mod

vardır. Bu araştırmada, AFM karakterizasyonunda yaygın olarak tercih edilen temas modu kullanılmıştır. Mikroskop yzey ve tarama ucu arasındaki kuvveti ölçmek maksadıyla yzeyi ölçer. Tarama ucu, çok küçük bir kuvvetle (atomlar arası kuvvet aralığı kadar) numuneye karşı bastırılan bir manivelaya bağlanır. Piezoelektrik çalıştırıcıyı kontrol ederek ucu numune boyunca ileri geri hareket ettirebilir. Manivelanın arkasını hedefleyen bir lazer ışını, Şekil 18'de gösterildiği gibi manivelanın sapmasını kaydeden bir fotodiyot dedektörüne yansır (Blanchard 1996). Elde edilen veriler bir program arayüzü vasıtasıyla görüntüye dönüştürülür.

Elektrokimyasal Biriktirme Sistemi (ECD)

Elektrolit ile ayrılmış iki veya daha fazla elektrot arasında bir elektrik akımı geçirilerek bir elektrokimyasal çökelme (elektrodepozisyon) gerçekleştirilir. Film çökmesi (ince film oluşturulması), elektrikli çift katman olarak adlandırılan elektrot-elektrolit arayüzünde gerçekleşir. Temel elektrokimyasal kurulum ve sistemin daha ayrıntılı açıklaması aşağıda verilmektedir.

Şekil 19'da gösterilen temel elektrodepozisyon sistem düzeneği aşağıdakilerden oluşur:

1. Bir çalışma elektrodu (WE), filmin üzerinde oluşturulması hedeflenen alt tabaka.
2. Platin veya altın gibi inert bir materyal veya bazı durumlarda filmin sentezinde yardımcı olan bir reaktif malzeme olabilen karşıt elektrot (CE).
3. Çalışma elektrodunun potansiyelini ölçen bir referans elektrodu (RE).
4. Destekleyici bir elektrolit, katkı maddeleri ve elektroaktif türlerden oluşan elektrodepozisyon banyosu.

Bir elektrokimyasal hücre, istenen ürünlerin üretilmesine yönelik reaksiyonun, çalışma elektrodunun ve elektrik çift katmanı olarak bilinen, 10^5 V/cm^{-1} 'lik çok yüksek bir potansiyel gradyanına sahip olan küveti arayüzünde çok küçük bir bölgede gerçekleştiği heterojen bir sistemdir. Reaksiyonun ürünü çalışma elektrodu üzerinde ince bir film veya kaplama olarak biriktirilir. Mevcut katı-sıvı arayüzü, çalışma elektrodu üzerinde konformal bir kaplamayı kolaylaştırır.

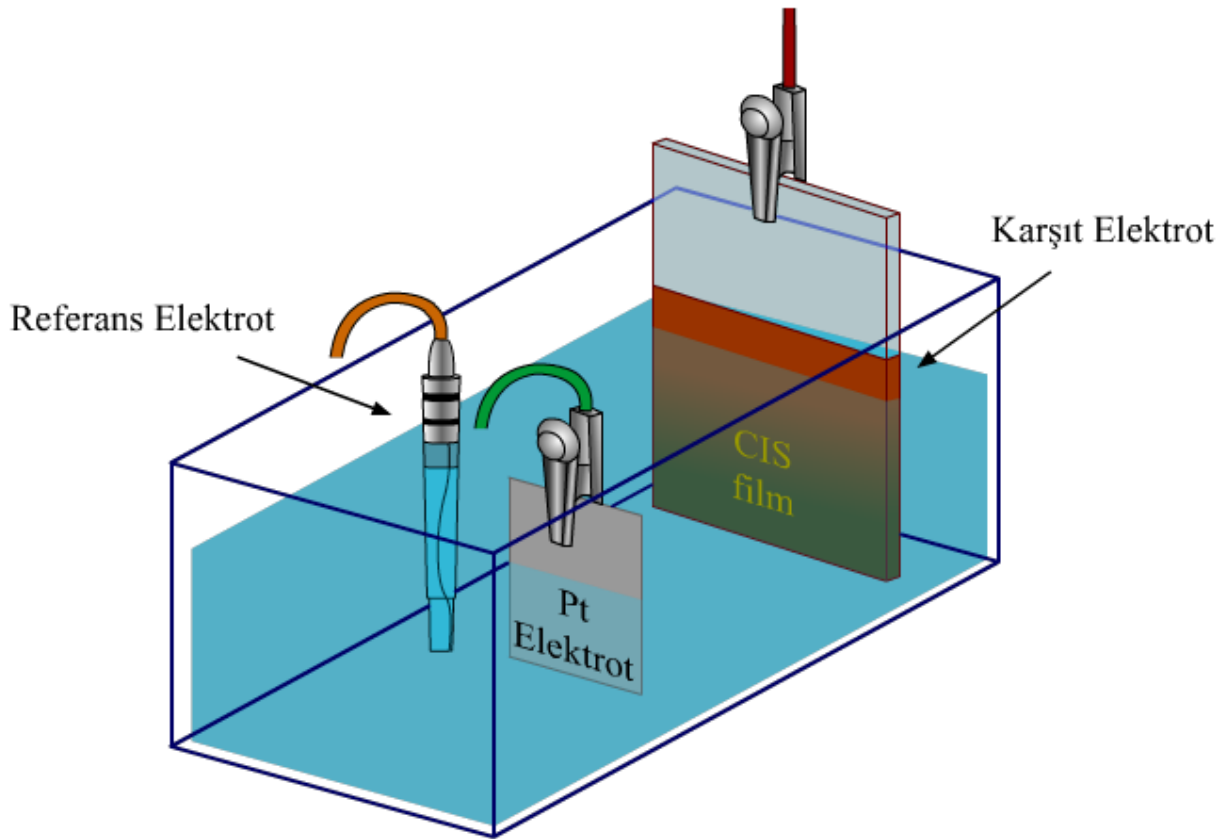
Bir reaksiyonun seyrini belirleyen iki önemli parametre şunlardır:

- a. Biriktirme (ince film oluşturma) akımı.
- b. Hücre veya çalışma elektrodu potansiyeli.

Bahsedilen iki parametrenin ikisi de zamanın bir fonksiyonu olarak kontrol edilebilir. Ürünü oluşturmak için çökelme akımının kontrolü galvanostatik sentez olarak bilinir. Ürünün oluşturulması için hücre potansiyelinin kontrolü potansiyostatik sentez olarak bilinir.

Galvanostatik sentez: Galvanostatik sentezde, akım kontrol edilir (sıklıkla sabit tutulur) ve potansiyel, zamanın bir fonksiyonu olarak belirlenen bağımlı değişken haline gelir. Bu teknikte, iyi bir yapışma ve kontrollü morfolojiye sahip birikintiler oluşturan reaksiyon hızı üzerinde hassas bir kontrol uygulanmaktadır. Bununla birlikte, reaktant aktivitesi düştükçe hücre potansiyeli kayar. Hücrenin potansiyelindeki bu sapma, çok sayıda ürüne neden olabilir.

Potansiyostatik sentez: Potansiyostatik sentezde, filmler çalışma elektrodunun bir referans elektroduna göre arzu edilen bir potansiyelde polarize edilmesiyle biriktirilir. Bu durumda, tepkime moleküllerinin toplu halden elektrot yüzeyine düşük oranlarda difüzyon oranlarına ve reaktan aktivitesinde düşüşe bağlı olarak, hücre akımı genellikle reaksiyon ilerledikçe hızla azalır.



Şekil 19. İnce filmlerin elektrokimyasal biriktirilme yöntemi şematik diyagramı.

Bununla birlikte, reaksiyon muhtemelen uygulanan potansiyel tarafından seçilen saf bir tek fazlı ürünü verecektir.

Genel olarak, elektrokimyasal sentezin avantajları şunlardır:

1. Elektrolitin kaynama noktası ile sınırlı düşük sıcaklık tekniğidir. Daha yüksek çökeltme (biriktirme) koşulları gerekliyse eriyik tuzlar (veya iyonik sıvılar) kullanılabilir.

2. Temel olarak, hücre potansiyelinin (veya bir galvanostatik moddaki akımın) ince ayarının istenen ürünleri ürettiği bir indirgeme/oksidasyon reaksiyonudur. Bu kimyasal sentezle kolaylıkla elde edilemeyen bir şeydir.
3. Film bileşimi, banyo bileşiminin değiştirilmesi ile değiştirilebilir.
4. Düşük maliyetli, yüksek kaliteli ürünler elde etmek mümkündür.

Öte yandan, elektrokimyasal sentezin dezavantajları şunlardır:

1. İletken yüzeyler üzerinde gerçekleştirilebilir.
2. İşlem, nispeten düşük sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden, filmin sitokiyometrisi, yüksek sıcaklık işlemleri ile elde edilen kadar iyi olmayabilir.

İnce filmler genellikle büyük ölçekli kullanım için nispeten daha pahalı olan kimyasal buhar biriktirme (CVD) ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) teknikleriyle hazırlanır (Venkatasubramanian *et al.* 1997; Li and Wang 2009). Bu tekniklerle karşılaştırıldığında, elektrodpozisyon ince filmler üretmek için düşük maliyetli ve verimli bir yöntemdir. Elektrokimyasal depozisyondaki en ilginç özellik, termoelektrik malzemenin bileşimi ve kristal yapısının, elektrodpozisyon parametrelerini ayarlayarak kontrol edilebilmesidir (Bu *et al.* 2007; Li and Wang 2009).

Altaş flor katkılı kalay oksit (FTO) temizlenmesi

Kullanılan alt elektrodun alt tabakası şeffaf bir iletken oksit (TCO) kaplı camdır. TCO malzeme genellikle flor katkılı kalay oksit (FTO) veya kalay katkılı indiyum oksit (ITO) malzemesidir. FTO altlığı, daha iyi termal kararlılığı (500°C 'ye kadar kararlı) nedeniyle, foto-anot için ITO'ya tercih edilir. Seçilen FTO altlığının, düşük tabaka direncine ($10-15 \Omega/\square$) sahip olması gerekir. Çünkü elektronlar TiO_2 nanopartikül ağı üzerinden geçtikten sonra gideceği yere ulaşırlar. İletkenlik ile birlikte, bu alt tabakanın şeffaflığı da çok önemlidir. Işık bu altlıktan geçmeli ve boya molekülleri ile yüklü olan TiO_2 aktif katına ulaşmalıdır. Böylece boya molekülleri foto-elektronlar üretebilir. Bu FTO alt katmanın geçirgenliği $> \% 80$ 'dir. Bu nedenle altlık seçiminde şeffaflık ve iletkenlik çok önemlidir.

$2 \times 1,5$ cm ölçülerinde kesilen FTO alt katmanlarının temizlenmesi, yüzeyindeki herhangi bir organik ya da inorganik kirletici maddenin giderilmesi için önemlidir. Bu işlem altta biriktirilecek sonraki tabakaların yapışmasını artırır. Takip edilen temizlik aşamaları aşağıda maddeler halinde ifade edilmiştir:

- Sabun solüsyonunda FTO yüzeyini iyice yıkandı
- De iyonize su ile durulandı
- 15 dakika izoproponal alkol ile ultrasonik banyoda temizlendi

- De iyonize su ile durulandı
- 15 dakika etanol ile ultrasonik banyoda temizlendi
- De iyonize su ile durulandı
- FTO yüzeylerin kuruması için 30 dakika etüvde bekletildi.

Karşıit elektrodun hazırlanması

FTO alttaş üzerinde oluşturulan nanopartikül Pt karşıit elektrot olarak kullanılır. Bu Pt karşıit elektrodu genellikle termal kaplama (ayırışma) (Daeneke *et al.* 2012), püskürtme (sputtering) (Papageorgiou *et al.* 1997) veya kimyasal indirgeme (Ikegami *et al.* 2007) yöntemleri ile elde edilir. Pt karşıit elektrot, oksitlenmiş boya rejenerasyonuna (I_3^- 'ün I^- 'e dönüştürülmesi Pt yüzeyinde gerçekleşir) yardımcı olan I^-/I_3^- redoks yenilenmesinde çok etkilidir. Böylece, platin, iyodür ve triiyodür arasında oluşan yük transfer reaksiyonu için katalizör görevi görür (Jun *et al.* 2007). Bununla birlikte, yüksek maliyet ve platinin doğal olarak bulunamayışı göz önüne alındığında, son yıllarda bu Pt katalizörünün ucuz ve bol miktarda bulunan diğer malzemelerle değiştirilmesi yönünde önemli çabalar gösterilmektedir (Wu and Ma 2012).

BDGG'de etkili bir katalizörün bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bunlar, hücre mimarisi ortamında, kesinlikle çok iyi bir katalitik etkinlikte kolaylıkla elde edilebilmesi, düşük maliyetli ve kararlı olmasıdır. CuInSe₂ (CIS), bu konuda önde gelen malzemelerden biridir. Günümüze kadar, CNT'ler (Wu *et al.* 2011), işlevselleştirilmiş grafen (Lee *et al.* 2009), mezo-gözenekli karbon (Roy-Mayhew *et al.* 2010), karbon elyafları (Ramasamy and Lee 2010), lazerle sentezlenmiş karbon (Arango *et al.* 2000) gibi çeşitli karbon formları, BDGG'lerde karşıit elektrot olarak, platin ile karşılaştırılabilir verimlilikle başarıyla kullanılmıştır. Ancak karbon karşıit elektrotların asıl problemi, bu karbon malzemelerinin alt tabaka yüzeyine yapışması ve opak niteliğidir. Sülfidler, karbürler, nitrürler ve bazı organik/inorganik kompozitler gibi inorganik malzemeler karşıit elektrot malzemeleri olarak da kullanılabilir (Calandra *et al.* 2010).

Boya ile duyarlılaştırılmış güneş pillerinde (BDGG) karşıit elektrotlar, enerji dönüşümünün verimliliğini belirlemede kilit oyuncular ve böylesi elektrotların tasarımına çok fazla çaba gösterilmektedir. Bugüne kadar Pt, karşıit elektrot malzemesi için en iyi aday olarak kabul edilirdi. Ancak son dönemdeki çalışmalar ile Pt karşıit elektrot ile kıyaslanılabilecek kadar hücre verimliliğine sahip daha kolay elde edilebilecek karşıit elektrotlar ortaya konmuştur. Bunlardan birisi de CuInSe₂ (CIS) ince filmidir.

CuInSe₂ (CIS) ince filminin elektrokimyasal olarak üretimi için birçok çalışma grubu farklı öncüller kullanmışlardır (Jeyakumar *et al.* 1994; Thouin *et al.* 1994; Tzvetkova *et al.*

1997; Kemell *et al.* 2000; De Silva *et al.* 2001; Benaicha *et al.* 2009b; Gujar *et al.* 2009; Chassaing *et al.* 2010; Palacios-Padrós *et al.* 2010; Hernandez-Pagan *et al.* 2011; Ren *et al.* 2011; Huang and Lin 2013). Bu çalışma grupları sulu çözeltilerden şeffaf iletken oksit kaplı cam altlıklar üzerine katodik olarak elektrodpozisyon CIS filmleri oluşturmuşlardır.

Bu çalışmada flor katkılı kalay oksit (FTO) şeffaf iletken altlık üzerine sulu çözeltiler kullanılarak katodik olarak elektrodpozisyon şeklinde CIS ince filmleri oluşturulmuştur. Öncül solüsyonunda 10 mM CuSO₄, 50 mM In₂(SO₄)₃ ve 30 mM H₂SeO₃ sülfat tuzları ve ayrıca destekleyici çözelti olarak 0,1 M K₂SO₄ kullanılmıştır. Bu öncüller 100 ml deiyonize (DI) suda çözünmeye bırakılmıştır. 10 dakika boyunca DI suda karıştırılan bu öncüllere pH değerini 2'ye ayarlayabilmek için yaklaşık olarak 0,56 mL yani 0,1 M H₂SO₄ eklenmiştir. Son eklemeler ile birlikte çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılmak suretiyle yaklaşık olarak 3 saat dinlenmeye bırakılmıştır. Sonrasında aşağıdaki işlem sırası izlenmiştir.

Altlık olarak kullanılacak FTO altlıklar temizlenmiştir. Bu altlıklar üzerine -0,67 V katodik potansiyel altında sırasıyla 60 s, 120 s, 240 s, 360 s, 480 s ve 600 s gibi farklı sürelerle tekabül eden CIS ince filmleri oda sıcaklığında oluşturulmuştur.

Çeşitli yapısal (XRD, Raman), optiksel (FTIR, UV-Vis-NIR) ve morfolojik (SEM, AFM, TEM, SAED) analizlerden sonra güneş gözesi olarak en iyi ürünün 480 s olarak oluşturulan CIS ince filminin olacağına karar verilmiştir. Daha sonra yapılan güneş gözesi ölçümleri 480 s'de büyütülen filmin verimi en yüksek çıkmıştır.

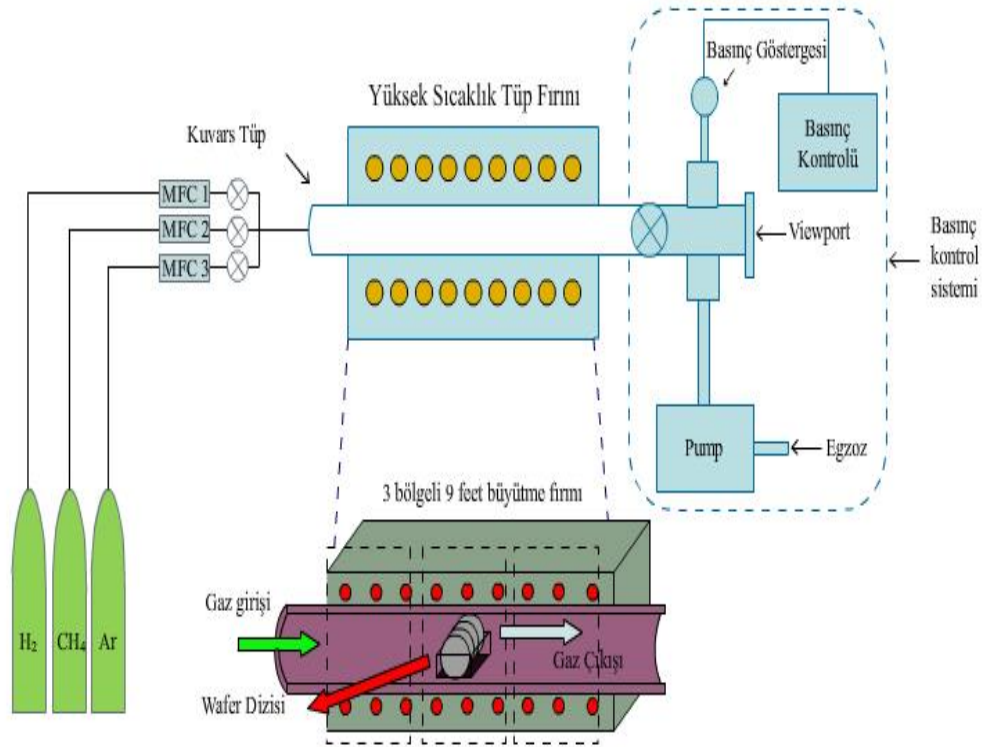
Bir sonraki aşamada ise en iyi güneş gözesinin iletkenliğini dolayısıyla verimini arttırmak için araya tek tabaka (SLG) grafen büyütülecektir. Bu işlem sonraki bölümde açıklanacaktır.

Kimyasal buhar biriktirme metodu (CVD)

Bir alt tabakayı ince bir filmle kaplamak için, çoğunlukla atomların ve/veya öncülün moleküllerinin bir atmosferine konması tercih edilir. Bu buhar esaslı ince film sentez yöntemleri, film çökeltme işleminin fiziksel etkilerle mi yoksa öncüler, öncül parçaları ve alt tabaka arasında oluşan kimyasal tepkimelerden mi kaynaklandığına bağlı olarak fiziksel buhar çökeltme (PVD) veya kimyasal buhar birikimi olarak sınıflandırılır. Atmosfer çoğunlukla işlemdeki gaz hacminin ana bölümünü oluşturan bir taşıyıcı gaz içinde seyreltilmiş öncü moleküllerden oluşur. Metal yüzeylerde geniş alan ve yüksek kaliteli grafen büyütme durumunda, CVD, çok umut verici bir tekniktir (Yao and Wong 2012).

Bu çalışmada kullanılan CVD sistemi üç temel aşamadan oluşmaktadır:

1. Gaz Akış Kontrolcüsü: Grafenin CVD için gerekli büyüme gazları metan ve hidrojenidir. Bu gazların gerekli miktarını tam olarak veren kütle akış kontrolörleri vardır. Her bir gazın akış hızı, sccm (dakikada akan standart santimetre küp) olarak adlandırılan birim tarafından düzenlenir. Hidrojen ve metana kıyasla nispeten yüksek miktarda argon gazı bulunması, odanın içinde bulunan herhangi bir oksijen veya su buharı yerine geçerek daha temiz bir büyüme süreci sağlar. Bu üç gaz reaksiyona giren sisteme (kuvars tüpü) verilmeden önce düzgün şekilde karıştırılır. Beslenen gazlar, sistemin yüksek sıcaklık ve düşük basıncında altlıklar üzerine grafen filmlerinin sentezlenmesine neden olan kimyasal reaksiyonlara karışırlar (Wassei *et al.* 2012).
2. Reaksiyon Sistemi: Yüksek büyüme sıcaklıklarından dolayı, büyüme odası olarak genellikle bir kuvars tüpü kullanılır. Kuvars tüpün erime noktası 1670 °C (β tridimit) kadar yüksektir ve 1717 °C (β cristobalite) yüksek sıcaklıklarda sürdürülmesi için uygun bir malzeme seçilir. Kuvars tüp CVD fırın içine yerleştirilir ve tam olarak fırının merkez noktasında olmasına özen gösterilir. Bu, tüpün her iki tarafında sıcaklığın eşit bir şekilde dağılmasını sağlamak içindir. Yaklaşık 1100 °C'lik bir sıcaklığa ~ 84 dakika içinde bu fırınla ulaşılabilir.
3. Gaz Tahliye Sistemi: Tahliye sistemi, gaz giriş akış kontrolörlerinin bağlı olduğu kuvarz tüpünün aynı ucuna bağlı bir vakum pompası içerir (Şekil 20'de). Bu pompa, belirtilen basınç seviyesinin altında tutmak için borudan gerekli miktarda hava veya gaz emer. Gerekli basınç, altlığa ve aynı zamanda katman sayısı, tekdüzelik, vb. gibi grafen gerektiren özelliklere bağlıdır. Sistem ~ 2 mTorr'luk bir taban basıncına erişebilir.



Şekil 20. Grafen sentezi için CVD sistemi.

Grafenin hazırlanması ya da kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile grafen sentezi

Grafen sentezi için birkaç ana yaklaşım vardır:

- 1) Grafitin mikromekanik bölünmesi (Novoselov *et al.* 2005a; Meyer 2007),
- 2) Grafit oksidin kimyasal eksfoliyasyon (pul pul dökülmesi) (Stankovich *et al.* 2007),
- 3) SiC yüzeyinde grafenin epitaksiyal büyümesi (Forbeaux *et al.* 1998; Hass *et al.* 2006; Rollings *et al.* 2006),
- 4) Geçiş metallerinin yüzeyinde grafenin epitaksiyal büyümesi, örneğin Ru (0001) (Varykhalov and Rader 2009).

Bununla birlikte, bu yöntemlerin dezavantajları vardır. Örneğin bazı yöntemler, plaka (wafer) boyutlu sentez ve cihaz imalatı için ölçeklenebilir değildir (Novoselov *et al.* 2005a; Meyer 2007), elde edilen grafen, kusurludur (Stankovich *et al.* 2007) veya hedef altlıklara transfer edilmesi zordur. (Forbeaux *et al.* 1998; Hass *et al.* 2006; Rollings *et al.* 2006; Varykhalov and Rader 2009).

Büyük miktarda grafen üretmek için bazı stratejiler vardır. Bunlardan biri, geçiş metali alt katmanlarına kimyasal buhar birikimidir. Bu yöntem, ucuz ve geniş alan grafeni üretmek için en umut verici yaklaşım haline gelmiştir. Bu pratik uygulamalarda yüksek kaliteli grafen filmlerin geniş alana üretimi için yeni bir yol açmıştır. 2008'den beri, çeşitli geçiş metalleri

üzerinde grafen CVD'si ortaya konmuştur (Reina *et al.* 2008; Coraux *et al.* 2009; De Arco *et al.* 2009; Li *et al.* 2009; Sutter *et al.* 2009; Varykhalov and Rader 2009; Wang *et al.* 2010). Bu çalışmada grafen, CVD için kullanılan en iyi katalizörlerden biri olan Cu üzerinde durulacaktır.

Şekil 20'de gösterildiği gibi, grafen sentezi için CVD sistemi aşağıdaki bölümlerden oluşur.

- Gaz besleme için gaz tüpleri
- Gaz akış hızlarını kontrol etmek için kütle akış kontrolörleri (MFC)
- Yüksek sıcaklık tüpü fırını ve tüp içindeki grafen sentezinin gerçekleştiği basıncı kontrol etmek için basınç kontrol sistemi

Grafen sentezi için altlıklar önce yüksek sıcaklık kuvars fırın tüpüne yüklenir. Altlıklar, SiO_2/Si plaka veya bakır folyolar üzerinde Ni filmi buharlaştırılabilir. Plakaların/folyoların boyutu yalnızca kuvars tüpünün boyutuna bağlıdır. Grafen üretimi Cu folyolar üzerine yapılmıştır. Bundan önce folyolar 15 dk aseton, 15 dk izopropanolde (IPA) kalacak şekilde temizlik işleminden geçirilmiştir. Sonra istenen boyutta kesilmiştir. Cu folyolar kuartz plaka üzerine yerleştirilmiş ve kuartz tüpüne yüklenmiştir. Bu nedenle, sistemde grafene ölçeklenebilir sentez yapmak kolaylaşmıştır (Şekil 21).



Şekil 21. Bakır folyoların CVD grafen sistemine yüklenmesi

Grafenin CVD sentezi başladığında, oksijeni uzaklaştırmak için sisteme argon verilir. Daha sonra fırının sıcaklığı oda sıcaklığından itibaren yüksek sıcaklığa (900 °C veya 1000 °C) çıkarılırken bir indirgeme gazı çevresi oluşturmak için sisteme hidrojen verilir. Sıcaklık istenen

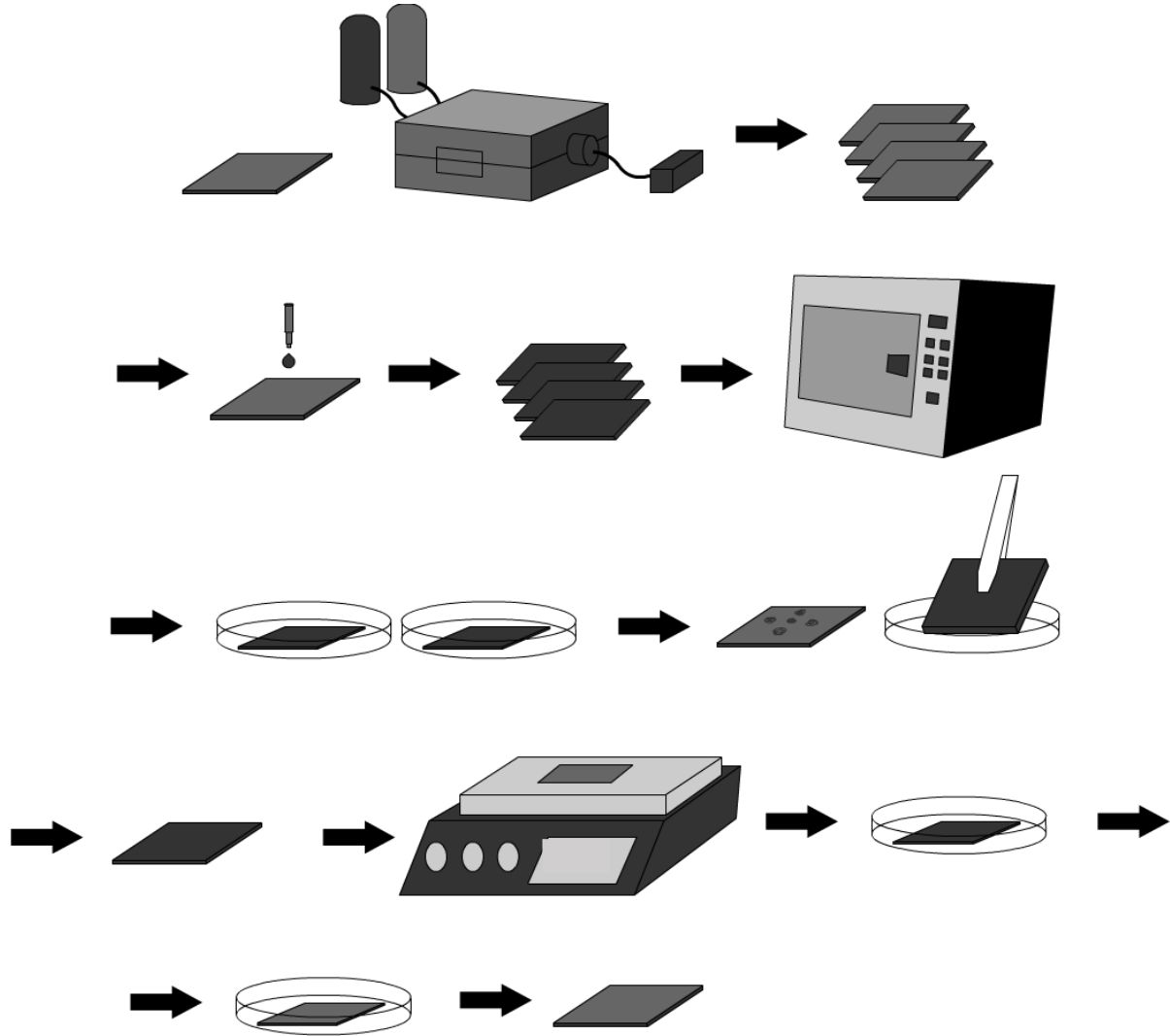
değere ulaştığında, metan, grafen sentezi için karbon kaynağı olarak sisteme sokulur. Sentez süresi 5 dakikadır ve daha sonra metan kapatılır, fırın sıcaklığı oda sıcaklığına getirilir. Basınç kontrol sistemi, sentez işleminin başından sonuna kadar basıncı kontrol eder. Mekanik pompa, sentez işlemi sırasında üretilen tüm atık gazları dışarıya tahliye eder.

Grafen transferi

Daha önce de belirtildiği gibi, grafen birkaç yöntemle sentezlenebilir. Bu çalışmada CVD sisteminde yaklaşık 2 cm x 2 cm boyutlarında Cu folyo parçaları üzerinde büyütülen grafen kullanılmıştır. Çalışma için, üretilen grafenin transferinin gerçekleştirilmesi gerekir. Metal alt tabaka yani Cu, sonraki uygulamalar için ihtiyaç duyulmaz ve transfer esnasında aşındırılarak yok edilir. Metal (Cu) dağlama destek malzemesi ile veya malzeme olmadan yapılabilir. Destek malzemesi olmayan grafenin transferi farklı çalışmalarda rapor edilmiştir. Bununla birlikte, transfer edilen grafenin kalitesini düşüren, yırtılma, çatlama veya dalgalanmalara yol açan hafif bir rahatsızlığa karşı son derece duyarlıdır. Bu nedenle, polidimetilsiloksan (PDMS) veya Poli (metil metakrilat) PMMA gibi destekleyici malzemeler (polimer) ile grafen transferi, daha büyük ve yüksek kaliteli grafen için tercih edilmektedir (Kang *et al.* 2012). Bu çalışmada daha az zarar veren ve daha kullanışlı dağlayıcılar kullanıldı. Fotorezist destekleyici bir malzeme olarak kullanıldı. Fotorezist, grafen/Cu'ya damla dökülerek uygulandı ve bekletildi. Daha sonra polimerin hızlı büzülmesinin neden olduğu grafende kusur oluşmasını önlemek için numuneler yavaşça soğutuldu.

Grafen fotorezist tarafından desteklendiğinde Cu folyo güvenle çıkarılabilir. Cu altlığın aşınması için sulu amonyum persülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), demir klorür (FeCl_3), nitrik asit (HNO_3), demir nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) karışımı gibi çeşitli çözeltiler ve hidroklorik asit (HCl) kullanılabilir (Deokar *et al.* 2015). Bununla birlikte, demir içeren çözeltiler, agresif veya tehlikeli NaOH , HF , HCl ve H_2O_2 ' yi içeren standart Si temizleme işlemi ile giderilebilen klor ve metal kirleticileri ile sonuçlanır. HNO_3 ve $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$, Cu'yu çok hızlı bir şekilde çıkarabilmesine rağmen, agresiftirler ve grafen kalitesini düşüren kusurlar oluşturabilirler. Ayrıca, HNO_3 'ün temiz bir grafen örneği sağladığını belirtmek gerekir. Bu çözeltiler arasında ($\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en uygun olanıdır. Ayrıca hafiftir ve kusur oluşturmaz. Ancak diğer asitlere kıyasla yavaştır (Deokar *et al.* 2015). Cu folyosunu çıkarmak için hem ($\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ hem de HNO_3 kullanılmıştır.

Aşındırma işlemi sırasında, gaz salınımından kaynaklanan kabarcıklar daha fazla Cu aşınmasını önler. Düzgün ve daha hızlı aşındırma için bu kabarcıkların çıkarılması gerekir. Bu eylem işlem süresini önemli ölçüde azaltır ve genellikle yaklaşık bir saat sürer. Cu'nun tamamen çıkarılmasından sonra, numune her transfer için iki kez, en az 30 dakika dikkatlice DI suya daldırılmalıdır. Bu, metal ve diğer kalıntılardan kurtulmaya yardımcı olur.



Şekil 22. Grafenin herhangi bir alt tabakaya aktarma işleminin şematik diyagramı

Pirana çözeltisi, aseton, IPA ile temizlenen ve DI su ile düzgün bir şekilde durulanan SiN_3/Si , SiC , SiO_2 gibi alt tabakalara grafen balık avı yöntemi ile transfer edilebilir. Grafen istenen altlığa aktarıldıkça, destekleyici fotorezist çıkarılabilir. Polimer kalıntıları ölçümü etkileyebileceğinden bu adım önemlidir. Aseton ile temizlenen fotorezist temizleme süresini ve sayısını artırarak, daha az fotorezist kalıntısı olan daha temiz grafen elde edilebilir.

Temiz bir grafen elde etmek için, aseton da dâhil olmak üzere numunede kalan tüm kalıntıları çıkarmak için IPA ile uygun bir durulama gereklidir. Bir DI suyu ile ilave durulama gereksizdir. Çünkü grafenin substrattan ayrılmasına yol açabilir. Kurutulmuş grafen, daha fazla

uygulama ve ölçüm için hazırdır. Bir yüzeye tutunmuş grafenin hazırlama işleminin şematik özeti Şekil 22'de verilmektedir.

CVD'de Cu folyo parçaları üzerinde büyütülen grafen numuneleri fotorezist tarafından kaplanır ve bekletilir. Cu, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ veya HNO_3 çözeltisi ile aşındırılır ve hazırlanan temiz $\text{SiO}_2/\text{SiN}/\text{Si}$ çerçeveleri üzerine aktarılır. Grafen / fotorezist havada kurutulur ve kısa bir süreliğine yüksek sıcaklıkta bekletilir. Son olarak, fotorezist aseton (% 96-98) ile çıkarılır ve birkaç kez IPA ile durulanır.

Çeşitli altlıklar araştırmanın belirli amaçları ve aşamaları için yararlıdır. Silisyum dioksit optik bir mikroskop altında başka şeffaf grafenin görülebilmesini sağlar. Böylece, silisyum dioksit, bir büyüme prosedürünün tek biçimliliğini araştırmak için yararlı bir altlıktır. Silisyum dioksit ayrıca grafene elektriksel ölçümler yapmak için iyi bir altlık olup saflığını daha da ölçer ve iletken özelliklerini kontrol eder. Oluşturulan grafen silisyum üzerine aktarılıp karakterize edildikten sonra cam veya organik filmler gibi bir güneş gözesi üretilen altlıklara kolayca aktarılabilir.

Bu çalışmada CVD yöntemi ile üretilen grafenler karakterize edildikten sonra FTO cam altlıklar üzerine aktarılmıştır. Daha sonra grafen/FTO altlıkların üstüne elektrokimyasal yöntemle CIS filmi oluşturulmuştur. Bunun için bir önceki başlıklarda anlatıldığı gibi çözelti hazırlanmıştır. CIS/Grafen/FTO olacak şekilde boya ile duyarlılaştırılmış güneş gözesi için karşıt elektrot hazırlanmıştır. Daha önce 480 s süreyle oluşturulmuş CIS güneş gözesinin en iyi verime sahip olduğu ifade edilmişti. Bu karşıt elektrot için 480 s süre ile oluşturulan CIS ince filmi seçilmiş ve gerekli BDGG ölçümleri yapılmıştır.

CVD, katıların ısıtılmış bir yüzey üzerine buhar veya gaz fazından bir kimyasal tepkime yoluyla çöktürüldüğü iyi bilinen bir işlemdir (Şekil 20). CVC reaksiyonuna devam etmek için aktivasyon enerjisi gerekmektedir. Bu enerji çeşitli yöntemlerle sağlanabilir. Termal CVD'de reaksiyon 900 °C'nin üzerindeki yüksek bir sıcaklık ile etkinleştirilir. Plazma CVD'de, reaksiyon 300 ila 700 °C arasındaki sıcaklıklarda plazma ile etkinleştirilir. Lazer CVD'de, lazer ısıyı emici bir alt tabakayı ısıttırıldığında piroliz oluşur. Foto-lazer CVD'de, kimyasal reaksiyon, reaktan moleküllerindeki kimyasal bağı koparmak için yeterli foton enerjisine sahip ultraviyole ışınım ile indüklenir (Rajput, 2015; Schodek et al., 2009).

Boyanın ve elektrolitin hazırlanması

BDGG'de kullanılan ideal duyarlılaştırıcı, etkili moleküler mühendisliğe rehberlik eden birkaç gereksinimi karşılamalıdır:

(i) Yaklaşık 920 nm'lik yakın IR dalga boyunun altındaki tüm dalgaboylarını absorbe edebilmelidir (soğurmalıdır).

(ii) Yarıiletken oksidin yüzeyine sağlam bir şekilde bağlanmak için bir karboksilat veya fosfonat grubu taşınmalıdır.

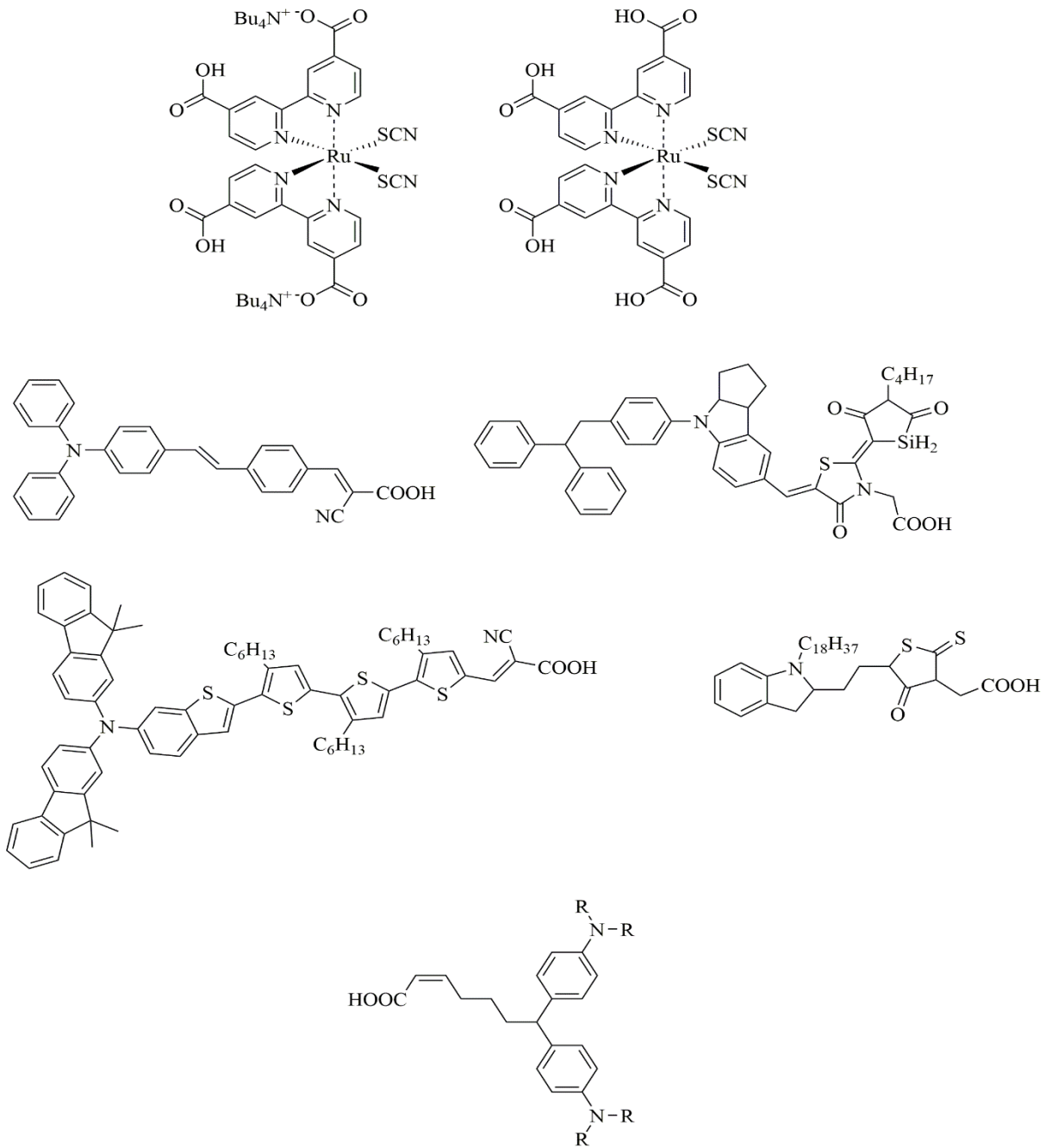
(iii) Elektron transfer reaksiyonu sırasında enerjik potansiyel kayıplarını en aza indirmek için, duyarlılaştırıcının en düşük boş moleküler yörüngesi (LUMO), oksit iletim bandının kenarıyla eşleşmelidir.

(iv) duyarlılaştırıcının en yüksek işgal edilmiş yörüngesinin (HOMO) bir elektrolitten veya bir hole iletken malzemeden elektron bağışını kabul edebilmesi için yeterince düşük olması gerekir.

(v) İstikrarlı olmalıdır.

Duyarlılaştırıcı veya tekli boya tabakası, güneş ışığıyla etkileşime giren tabaka olup bu nedenle BDGG'nin çok önemli bir parçasıdır. Tipik olarak, metal oksit filmleri, boya moleküllerinin metal oksit nanoparçacıklarının yüzeyine adsorbe olmasını sağlamak için 12 ila 24 saat boya çözeltisine batırılmalıdır.

Literatürde Ruthenizer 535-bisTBA (N719 olarak da bilinir) ve Ruthenizer 535 (N3 boyası olarak da bilinir) (Şekil 23), titanyum dioksit gibi, çok verimli 750 nm'lik bir dalga boyuna kadar, bugüne kadar, geniş bant aralıklı oksit yarıiletkenleri duyarlılaştıran Boya Duyarlı Güneş Gözelerinde en etkili duyarlılaştırıcılar (sensitizörler) olmuştur. Siyah boyanın fotovoltaiik performansı, tüm ışığı emme açısından diğer tüm bilinen yük transfer duyarlılaştırıcılarından daha üstün olması beklenmektedir. Ancak, yüksek maliyet, az miktarda asal metallerin bulunması ve karmaşık sentez ve saflaştırma adımları araştırmacıları farklı alternatifli metal içermeyen organik boyaları ve hatta doğal boya çalışmalarına yöneltmiştir (Calogero *et al.* 2009).



Şekil 23. Rutenyum, organik boyaların farklı formları (Hara *et al.* 2003; Hwang *et al.* 2007).

Şekil 23, BDGG'lerde kullanılan çeşitli metal içermeyen organik boyaları göstermektedir. Nanokristalin TiO_2 filminden oksitlenmiş kobalt arabulucunun arayüz elektron geri transferini bastırmak için bir donör-p çinko porfirin boyası (YD2-o-C8) sentezlenmiştir (Yella *et al.* 2011). Hava kütlesi (AM air mass) 1,5 küresel güneş ışığında % 12,3'lük gibi yüksek bir güç dönüşüm verimliliğine yol açmıştır.

Duyarlastırıcı olarak çeşitli Ru-metal esaslı (örneğin N3, N719 veya siyah boya) ve organik boyalar (fenotiazin bazlı, C101 boya) kullanılabilir. Ancak en etkili ve kullanımı kolay olan rutenyum N719 boyasıdır. Bu çalışmada duyarlılastırıcı olarak Rutenyum N719 boyası kullanılmıştır. Boya çözeltisi, tersiyer butil alkol ve asetonitril çözücüleri (hacimce 50/50

oranında) içinde hazırlanmıştır. Solaronix'den temin edilen boyanın konsantrasyonu 0,5 mM'dir.

Kullanılan elektrolit I^- / I_3^- redoks dönüşümünü sağlamaktadır. Elektrolit ile ilgili çeşitli bileşenlerin konsantrasyonu çok önemlidir. Elektrolitin tipik konsantrasyonu: 1 (M) l-propil-2,3-dimetil-imidazolyum iyodid, 0,05 (M) LiI, 0,05 (M) I_2 ve 0,5 (M) 4-tert-butilpiridin asetonitril/valeronitril solüsyonunda (hacim olarak 1:1) hazırlanmıştır. Oluşturulan elektrolitin nemlenmemesi için özen gösterilmiş ve bahsedilen konsantrasyonlar bu çalışma için optimize edilmiştir.

Fotoanot hazırlanması

Son on yılda farklı boyut, şekil ve formdaki nano materyali sentezlemek için çok çeşitli teknikler ve yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar literatürdeki birkaç incelemede belgelenmiştir (Chen and Mao 2007). Burada iyi bir BDGG verimliliğine sahip olmak için TiO_2 partiküllerinin parçacık boyutunun da çok önemli olduğunu not etmek önemlidir. Bunun nedeni, TiO_2 ağı içindeki yük taşıma özelliklerinin büyük oranda TiO_2 parçacık boyutuna bağlı olmasıdır. TiO_2 ağının morfolojik analizi Cao ve arkadaşları (Park *et al.* 2013) tarafından gösterildiği gibi, koordinasyon sayısı ve boyun çapı nanopartikül boyutu ile tutarlı görünürken, parçacık boyutunun ve yüzey alanının yük taşıma özellikleri üzerinde etkili olduğunu ortaya koymuştur. Böylece, TiO_2 ağı ile birlikte elektron taşınımı, ortalama serbest yol açısından parçacık boyutundan etkilenmektedir. Daha büyük partikül boyutu hem uzun yolculuk mesafesi hem de sınırla daha az çarpışma ihtimali sunar. Yüzey alanı aynı zamanda bir elektrolit ile temasta olduğunda rekombinasyon üzerinde güçlü bir etki yaratır. Buna göre düşük taşıma direncine, yüksek rekombinasyon direncine ve düşük kimyasal kapasitansa sahip en büyük TiO_2 parçacıkları, en uzun difüzyon uzunluğuna (L_n) ve dolayısıyla daha yüksek etkinliğe sahip olmalıdır. Bununla birlikte, 15 nm TiO_2 nanopartikül foto-anodunda en yüksek etkinlik, tüm ağın ışık hasat etme (gelen ışığı soğurma) kabiliyetini yöneten TiO_2 'nin morfolojik faktörleri ile TiO_2 'nin partikül boyutu tarafından yönetilen yük toplama verimliliği arasında bir denge olması gerektiğini düşündürmektedir. Böylece 15 nm boyutlu TiO_2 nanopartiküllerin sentezi çok önemlidir.

Nanoporoz TiO_2 aktif tabakadan yapılmış foto-anot, boya yüklemesini ve güneş ışığı emilimini arttırdığı için etkin foton-elektriğin dönüştürülmesi için önemli olan yüksek yüzey alanı sağlamaktadır (Kartini *et al.* 2004). Bununla birlikte, ne yazık ki, aktif katman boyunca çıplak FTO alt tabakasına bol açıklıklar da sağlar ki burada foto-enjekte elektronlar redoks elektrolitinde ($I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$) I_3^- türevi ile birleşebilirler. Bu rekombinasyon, fotoakımın kaybına

neden olacak ve böylece güneş pilinin performansını düşürecektir. FTO arayüzü ile nanoporoz TiO_2 arasına kompakt bir katmanın yerleştirilmesi, bu istenmeyen dolaylı yol nedeniyle elektron rekombinasyonunu bloke etmede teorik ve pratik olarak kanıtlanmıştır. Bu nedenle bu kompakt tabaka, nanoporoz TiO_2 aktif katmana göre daha yoğundur. BDGG'lerde engelleyici katman malzemeleri olarak TiO_2 (Hattori and Goto 2007), Nb_2O_5 (Xia *et al.* 2007), ZnO (Roh *et al.* 2006) vb yarıiletkenler etkili bir şekilde kullanılmıştır. Bunların arasında kompakt TiO_2 tabakası en uygun adaydır. Engelleme etkisinin yanı sıra kompakt tabakanın daha yüksek yoğunluğu, daha geniş temas alanı ve TiO_2 tabakası ve FTO yüzeyi arasındaki gelişmiş yapışma ile birlikte, elektron transferini kolaylaştıran foton ile oluşan elektronlar için TiO_2 'den FTO'ya daha fazla elektron yolu sağlar. Bu bloklama tabakasının oluşması için gerekli işlemler burada ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Temizlenen altlık, kalıntı organik kirleticileri uzaklaştırmak için $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 15 dakika ısıtılır ve daha sonra engelleme katmanı çökelir. Blokaj tabakasının çökeltilmesi iki basamak içerir:

1. Bloklama katmanı çözeltisinin hazırlanması: Blokaj tabakası çözeltisi hazırlamak için titanyum tetraizopropoksit (TIP, Aldrich) (1 mL) etanol (5 mL) ve asetik asit (0.5 mL) karışımına eklenir ve 5 dakika süreyle karıştırılır.
2. Doktor Blade yöntemi ve tavlama: Yıkanmış FTO'lar, aralarında istenen alanı açık bırakacak şekilde kazıma bandı ile her iki taraftan maskelenmiştir. Doktor Blade yöntemi ile bu bantlar arasına hazırlanan TiO_2 çözeltisi uygun kalınlıkta olacak şekilde cam bir çubuk ile FTO yüzeye sürülür. Kazıma bandı çıkarılır ve filmler daha sonra 450°C 'de 1 saat süreyle ısıtılma işlemine tabi tutulur ve böylece kompakt TiO_2 tabakasının oluşması sağlanır.

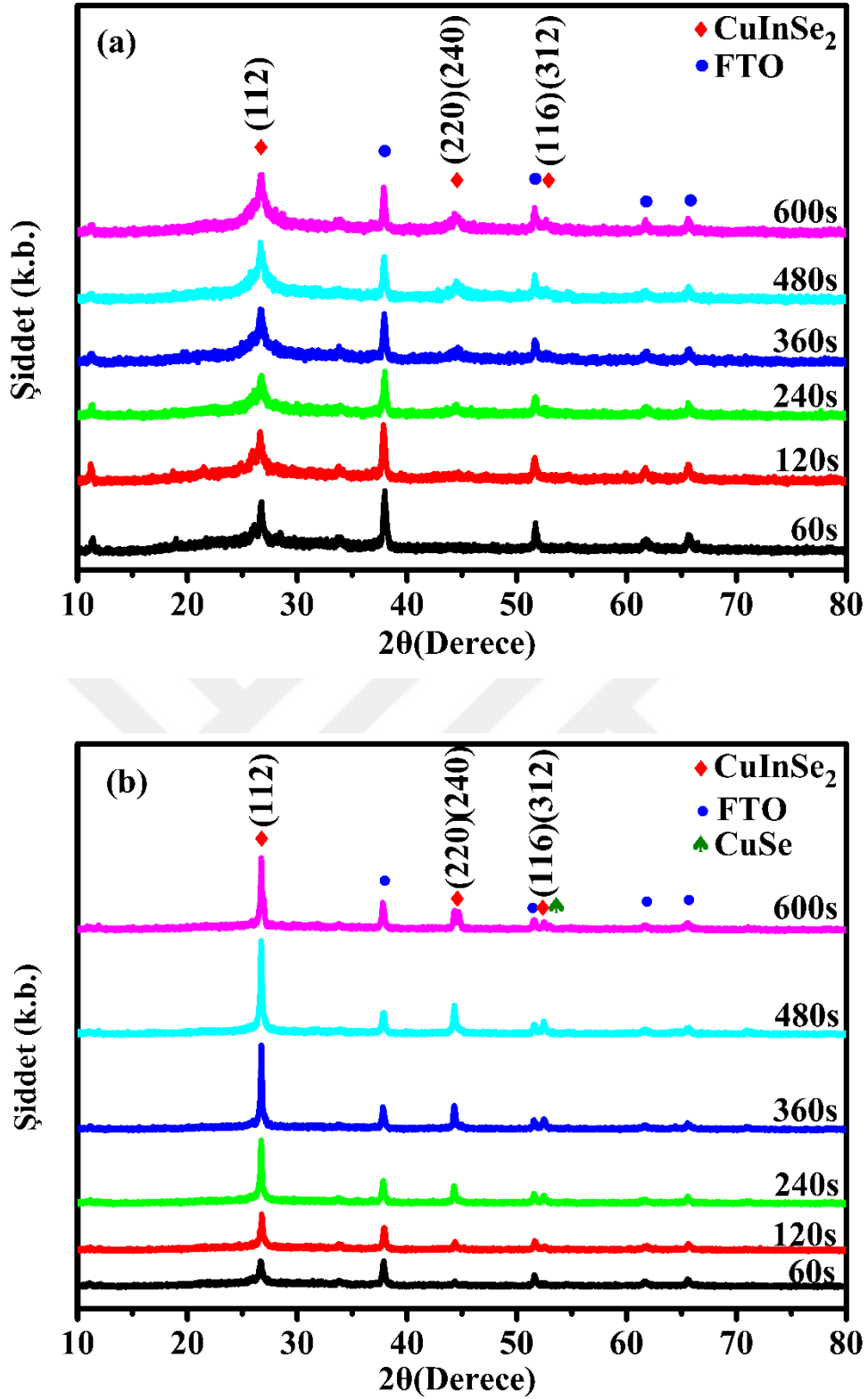
ARAŞTIRMA BULGULARI

CuInSe₂ İnce Filminin Sentez Sonuçları

Boya ile duyarlılaştırılmış güneş gözelerinde karşıt elektrot olarak kullanılmak üzere hazırlanan CuInSe₂ (CIS) bileşikleri üç elektrotlu elektrokimyasal sistemde aynı konsantrasyona sahip çözelti içinde farklı sürelerde ve aynı potansiyel değeri (-0,67 V) altında FTO ve SLG/FTO üzerine biriktirilmiştir. Biriktirme zamanları 60 s, 120 s, 240 s, 360 s, 480 s ve 600 s olarak belirlenmiştir. Hazırlanan örnekler 400 °C’de 30 dakika boyunca N₂ atmosferinde ısıtılma tabi tutulmuştur. 480 s biriktirme süresi ile üretilen örneğin sahip olduğu özelliklerden hareketle bu örnek SLG/FTO üzerinde aynı şartlarda oluşturulmuştur. Yapılan çalışmalarda 480 s süresince FTO üzerine biriktirilen ince film ile SLG/FTO üzerine biriktirilen filmin boya ile duyarlılaştırılmış güneş gözesindeki verime etkileri kıyaslanmıştır. Bu kapsamda öncelikle üretilen örneklerin yapısal analizleri yapılmış, daha sonra belirlenen örneklerle optik, elektriksel ve güneş gözesi karakterizasyonları incelenmiştir.

X-ışınları kırınımı (XRD) analiz sonuçları

Elektrokimyasal sistem ile hazırlanan CIS ince filmlere ait X-ışınları kırınımı ölçümleri, GNR APD 2000 PRO X-ışını kırınımı (XRD) difraktometresinde Cu K α ($k = 1,54 \text{ \AA}$), (40 kV) ve (30 mA) olacak şekilde $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ arasında $0,01^\circ$ adımlarla alınmıştır. İndislenmiş piklerin bulunduğu spektrumlar tavlama ve tavlama yapılmamış örnekler için Şekil 24.a. ve Şekil 24.b.’de gösterilmektedir. Şekil 24.a’da tavlama yapılmamış 60 s, 120 s, 240 s, 360 s, 480 s ve 600 s örneklerine ilişkin XRD spektrumları verilmiştir. Oluşturulan CIS ince filmleri, içinde bulunan küçük kristaller yüzünden çok zayıf ve geniş yansımalar sergilemiştir. Bu tanecik boyutlarının küçük olduğunu göstermektedir. FTO alttaşı pikler yuvarlak mavi sembollerle gösterilmiştir.



Şekil 24. a) tavlannamış b) tavlannmış CIS ince filmlerinin XRD grafikleri

FTO alttaşa ait karakteristik pikler (•) işareti ile gösterilmiştir. Bu karakteristik pikler içinde sadece birkaç önemli pikin yönelimi ve bunlara karşılık gelen açı değerleri literatürde mevcuttur. Bunlar da sırasıyla (002), (112) düzlemlerine karşılık gelen $63,20^\circ$ (Zhou *et al.* 2012), $66,34^\circ$ (Joshi *et al.* 2017)'dır. CIS ince filme ait spektrumdaki baskın pik $26,74^\circ$ de (112) düzleminde kaynaklanmaktadır ve CIS ince filmlerinin karakteristik pikine karşılık

gelmektedir. CIS ince filmlerine ait diğer pikler ise 44,29° ve 52,49° görülen (220) ve (116) pikleridir (Rau *et al.* 2001). Şekil 24'e göre CIS ince filmlerin karakteristik piki olan (112) ve (220) pikleri geniş ve şiddetleri görece olarak düşüktür. Bu durum üretimden sonra ısıtma işlemine maruz bırakılmayan filmlerde tanecik boyutlarının küçük olduğu göstermektedir (Lee *et al.* 2013). Denklem 4.1'deki Scherrer formülüne göre hesaplanmış tanecik boyutları Tablo 2'de verilmiştir.

30 dakika boyunca N₂ ortamında 400 °C sıcaklıkta tavlama işlemi yapılmış CIS ince filmlerinin XRD spektrumları Şekil 24 b'de gösterilmektedir. 400 °C'de 30 dakika süreyle ısıtma işlemi uygulanan CIS filmlere ait güçlü ve keskin kırınım pikleri gözlemlenmiştir. Üretim sonrası yapılan ısıtma işlemi filmlerin kristal yapısında değişiklik yapmıştır. N₂ ortamında 400 °C'de 30 dakika tavlama işleminden sonra, kırınım piklerinin şiddeti artmış ve yarı yükseklikte tam genişlik (FWHM) daralmış ve tercihli yönelimi belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Numunelerde gözlenen tüm pikler kalkopirit (chalcopyrite) yapısının kırınım çizgileri ile uyumludur (Hahn *et al.* 1953; Toby 2005) .

Isıtma işlemi adımından sonra belirgin hale gelen ikili CuSe bileşiğinin oluşumuna ait 44,77°'de şiddeti düşük bir pik tespit edilmiştir. Bu, CIS filmde istenmeyen ara fazdır (Kemell *et al.* 2001) (Hamrouni *et al.* 2014).

Isıtma işleminden öncesine ve sonrasına ait kristalite, Tablo 1'de gösterilmektedir. Tablo 2'de hesaplanırken denklem 16'da gösterilen Scherrer denkleminden (Scherrer 1918) faydalanılmıştır.

$$D_c = 0,94 \times \lambda / L(\cos\theta) \quad (16)$$

Denklemde; D_c; kristalite boyutu, L; kırınım pikinin yarı yüksekliğinin genişliği, λ ; X-ışını dalga boyu (0,15 nm) ve θ; kırınım pikinin açısını ifade etmektedir.

Tablo 2'ye göre CIS örnekleri biriktirme süresi arttırıldıkça tavlama işlemi yapılmamış örneklerin kristalite boyutlarında gözle görülür bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Tavlama işlemi yapılmış örneklerde ise 480 s biriktirme süresine sahip örneğe kadar artış olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise ısıtma işlemi ile birlikte CIS malzemesinin daha iyi bir kümelenme ile belirli noktalarda bir araya gelerek daha iyi bir malzeme oluşturduğu söylenebilir. 600 s süre ile oluşturulan numunenin kristalite artış düzenini bozmasının sebebi, artan büyütme süresi ile birlikte istenmeyen ara fazların (CuSe) artması olabilir.

Tablo 2. Scherrer formülü ile yarı yükseklikte tam genişlik değerleri ve kristalite boyutları

Numune Adı	FWHM	2-theta	Kristalite Boyutu (nm)
Tavlanmış 60 s	0,35	26,69	23,81
Tavlanmış 120 s	0,30	26,78	28,17
Tavlanmış 240 s	0,22	26,71	37,50
Tavlanmış 360 s	0,23	26,72	37,02
Tavlanmış 480 s	0,19	26,74	44,10
Tavlanmış 600 s	0,31	26,75	27,34
Tavlanmamış 60 s	0,35	26,71	23,77
Tavlanmamış 120 s	0,41	26,64	20,53
Tavlanmamış 240 s	0,52	26,71	16,20
Tavlanmamış 360 s	0,51	26,70	16,41
Tavlanmamış 480 s	0,61	26,70	13,96
Tavlanmamış 600 s	0,59	26,69	14,29

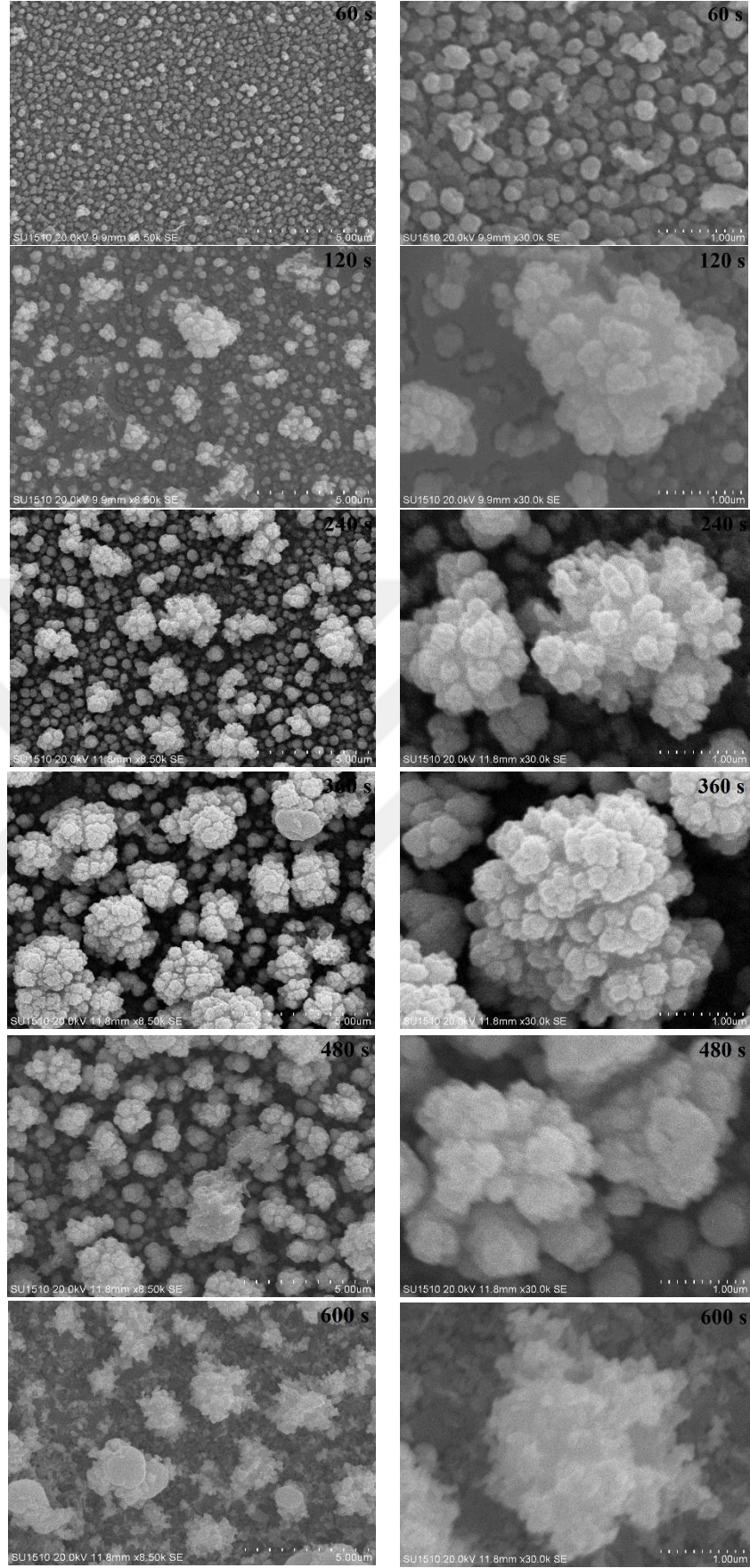
Tablo 2’den hesaplanan değerlerden hareketle en iyi kristalite boyutuna sahip örneğin 480 saniye biriktirme süresine sahip ve tavlanmış örnek olan 480 s’de olduğu tespit edilmiştir. Çalışmanın ilerleyen kısımları tavlanmış örnekler baz alınarak gerçekleştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçları

Üretilen ince filmlerin yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinmek için taramalı elektron mikroskobu kullanılarak (SEM) görüntüleme yapılmıştır. Tavlanmış ve tavlanmamış farklı sürelerde büyütülmüş CIS ince filmlere ait SEM görüntüleri Şekil 25-30’da gösterilmektedir. Görüntüleme işlemleri için 8500 ve 30000 büyütme (SEM Hitachi – SU 1510) cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Biriktirme potansiyelinden ve elektrolit konsantrasyonundan bağımsız olarak, yüzey morfolojisi, çökeltme süresinden etkilenen sınırlı iyon konsantrasyonuna bağlı olarak bir küme yapısını ortaya koymaktadır (Babu *et al.* 2005). Biriktirme işlemi, ilk aşamada Cu, In ve Se elementlerini içeren kompakt ince bir film (FTO) altlık üzerinde oluşturulmuştur. Biriktirme süresi arttıkça, altlığa ulaşan elektrolit konsantrasyonunun sınırlandırılması nedeniyle CIS filminin uzun süre biriktirilmesi için tüketilen 60 s, 120 s, 240 s, 360 s, 480 s ve 600 s’lik geçiş süreleri ile difüzyon kontrollü reaksiyon başlatılır. Bu nedenle, küme yapısı CIS ince filmin yüzeyinde görülmektedir (Paunovic and Schlesinger 2006). Bu altı farklı mikroyapı, küçük kristaller ve bazı büyük kümelenmeler içeren yoğun tabakalardan oluşmaktadır. Örneklerin bütününde daha küçük ve daha büyük kümelerin karışımı ile homojen olmayan tanecikler ve homojen olmayan yüzey görülürken, 480 s süre ile oluşturulan numuneler için büyütülen örneklerde Şekil 25’de görüldüğü gibi homojen bir kümelenmenin olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca örneklerde yoğun paketlenmiş bir kümelenme ve boyutunda bir azalma olduğu

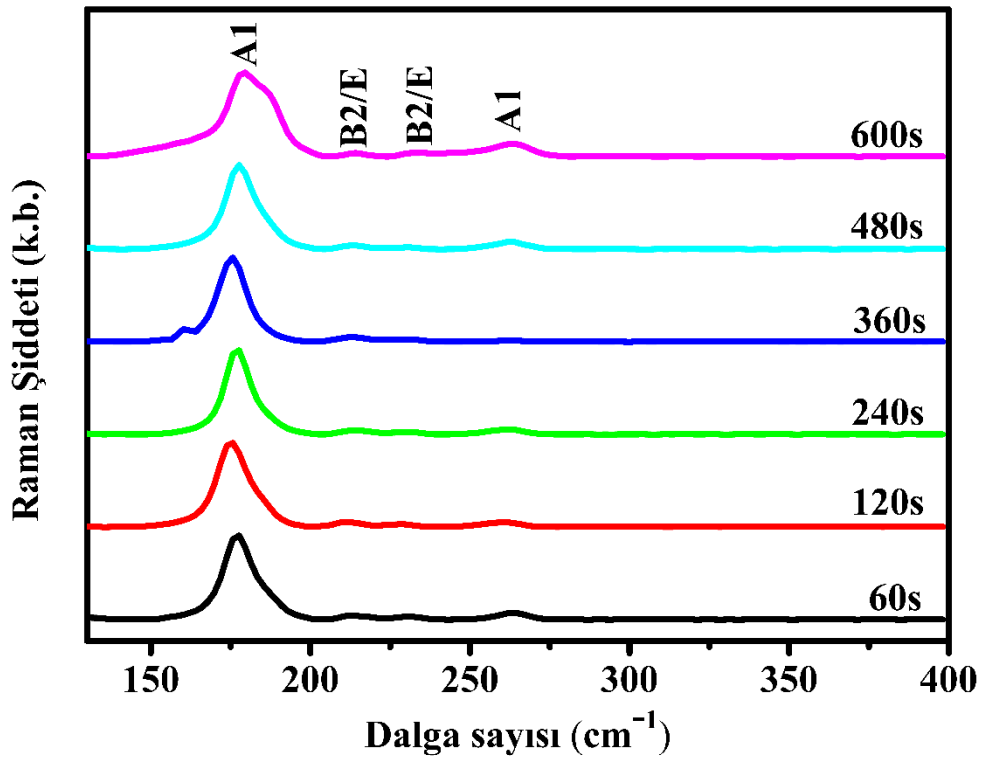
gözlemlenmiştir. Bu azalma, CIS filmlerinin yoğunluğunu arttırmaktadır ve tane sınırlarına bağlı kaçak akımı azaltmaktadır. Bu tür film, yeni nesil fotovoltaik güneş gözeleri için soğurucu bir tabaka olarak uygundur (Guillemoles *et al.* 1996). Bazı çalışma gruplarının yaptığı çalışmanın SEM görüntüsüne göre, Ag/AgCl'ye karşı -0,6 V biriktirme voltajında biriktirilmiş film üzerindeki kümenin boyutu Ag/AgCl'ye karşı -0,67 V' lik bir biriktirme voltajında gözlemlenenden daha büyüktür. Bu, Ag/AgCl'ye karşı -0,6 V' lik bir biriktirme voltajı durumunda çekirdeklenme yerlerinin sayısının, Ag/AgCl'ye karşı -0,67 V' lik bir biriktirme voltajı durumunda olduğu duruma nazaran daha az olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak elementler daha az çekirdekli bölgede bir araya gelmektedir. Bu sonuçlar doğrultusunda bu çalışmada -0,67 V' luk potansiyel altında büyütme yapılmıştır. Li Libo ve arkadaşlarının farklı biriktirme potansiyellerine dayalı yaptığı çalışmaya göre CuInSe₂ için film yüzeyinde CuSe oluşumundan ötürü çok sayıda pul pul kristaller ve küçük kümeler meydana gelmektedir. Bu durum, SEM görüntülerinde de görülmektedir. Oluşturulan filmler farklı biriktirme potansiyellerine göre gevşek, düzensiz ve kaba bir yüzey yapısına sahip olabilmektedir. Isıl işleme maruz bırakılmış filmler için birçok CIS kristal kümesi ortaya çıkmakta, tabakanın beraberindeki genleşme ve büzülme önlenmekte ve filmlerin çok daha pürüzsüz bir yüzey sergilediği tespit edilmiştir. Ayrıca düzenli bir tane boyutu dağılımı, kümelenme miktarı önemli derecede artmaktadır (Li *et al.* 2016). Bu bilgiler ışığında tez çalışmasına konu olan ince filmlerin üretiminde biriktirme potansiyeli olarak -0,67 V seçilmiştir.



Şekil 25. CIS ince filmlerinin SEM (60 s - 600 s arası) görüntüleri

Raman spektroskopisi analiz sonuçları

CIS ince filmleri için istenilen yapının ve ilgili atomlar arası bağların oluşup oluşmadığını tespit etmek amacıyla 125 ile 400 cm^{-1} arasında oda sıcaklığında, 30 mW (Renishaw inVia Reflex Konfokal Raman Spektrometresi) güç seviyesine sahip 532 nm'lik yeşil ışık kullanılarak ölçülmüştür. Şekil 26, farklı sürelerde oluşturulmuş ve ısıtılma işlemine tabi tutulmuş CIS filmlerinin Raman spektrumlarını göstermektedir. Örneklerde, sırasıyla 176, 215 ve 234 cm^{-1} dalga sayılarında A1 (kalkopirit CIS fazının A1 modu karakteristiklerine karşılık gelir. A1 modu, durulma sırasındaki katyonlarla x-y düzleminde Se'nin titreşimini temsil eder), B2 ve E (sırasıyla elementel Se ve CuSe ikili bileşiğine aittir) modlarının iyi tanımlanmış pikleri gözlenmiştir. Buna ek olarak, CuSe'nin A1 modu her numunede 260 cm^{-1} 'de bulunmaktadır (Fu *et al.* 2009). Bu, istenmeyen Cu_2Se fazının oluşumuyla sonuçlanan oda sıcaklığından farklı yüksek sıcaklık değerlerinde In'un daha düşük içeriğinden kaynaklanmaktadır. Bu, CuSe fazlarının varlığı, dejenere bir yarıiletken olduğu için CIS filminin performansını olumsuz etkiler, çünkü CuSe oldukça iletken olup yüksek karanlık akımlara neden olur (Kemell *et al.* 2001). Raman spektrumlarındaki bu sonuçlara göre, Elektrokimyasal biriktirme tekniği gerekli fazların elde edilmesi için atım parametrelerinin değiştirilmesiyle fazların düzeninin kontrolünü sağlamaktadır.



Şekil 26. CIS ince filmlerinin Raman spektroskopisi grafikleri

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi

CuInSe₂ numunesindeki elementlerin valans durumları XPS analizleri yardımıyla yapılmıştır. CuInSe₂ ince filmini oluşturan her elementin kimyasal durumu ve buna karşılık gelen bağlanma enerjileri incelenmiştir.

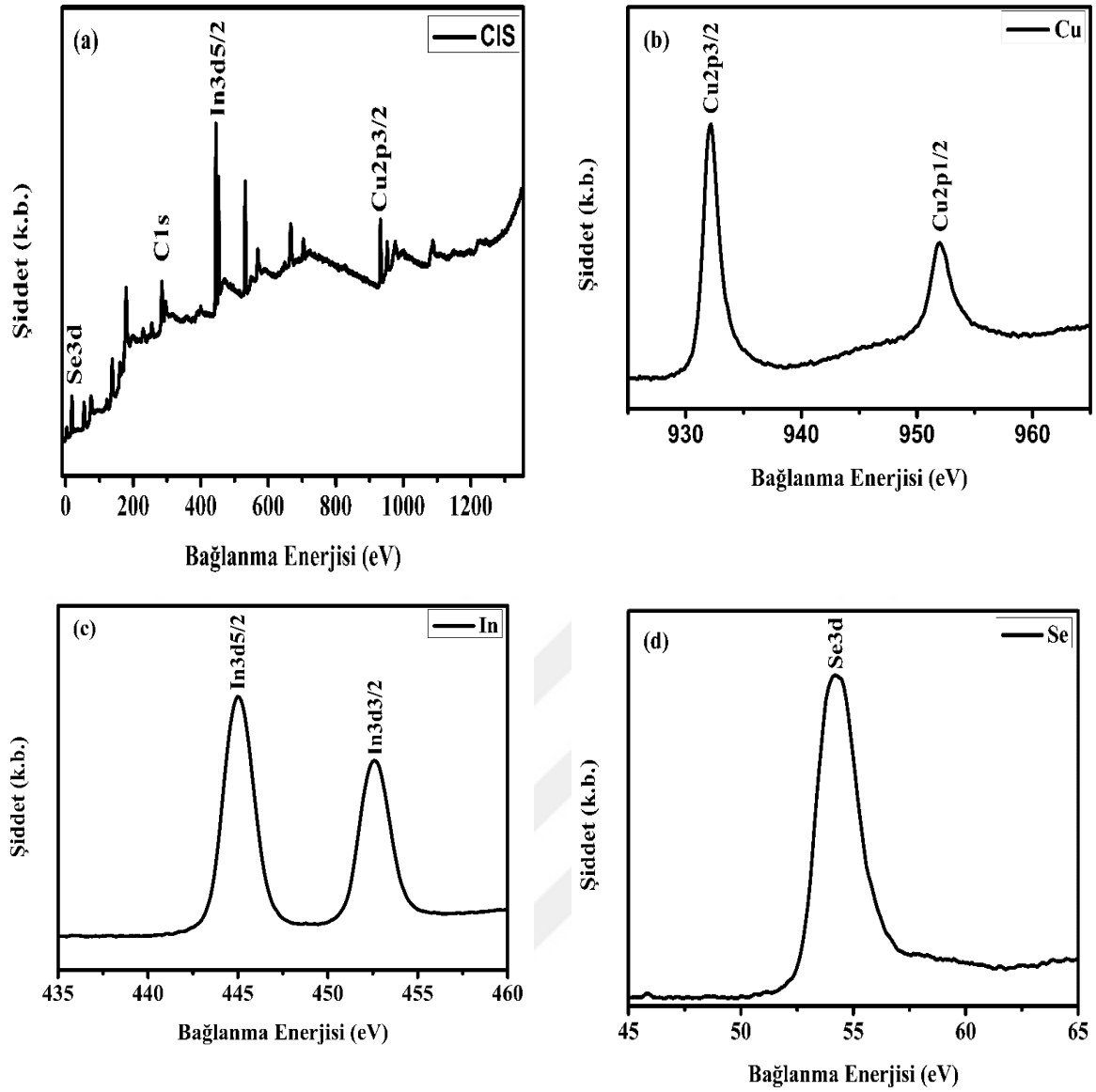
Şekil 27'den, CuInSe₂ ince filmini oluşturan her elementin kimyasal durumu sırasıyla Cu_{2p}3/2, In_{3d}5/2, Se_{3d} elementinin bağlama enerjisinin Cu⁺, In³⁺, Se²⁻ ye karşılık gelen yaklaşık 933,1 eV, 444,8 eV, 53,9 eV olduğu tespit edilmiştir (Li *et al.* 2016).

Cu_{2p}, In_{3d} ve Se_{3d} çekirdek seviyeleri sırasıyla incelenmiştir. XPS analizinde elde edilen bağlanma enerjileri, C1s değerleri için 284,36 eV referans alınarak bulunmuştur.

Şekil 27.a, XPS spektrumunu gösterir ve Şekil 32.b, Cu_{2p} çekirdek seviyesindeki spektrumu göstermektedir. İki yoğun pikin sırasıyla Cu_{2p}3/2 ve Cu_{2p}1/2'ye karşılık gelen 932,34 ve 952,3 eV'ye konumlandığı görülmüştür. Cu_{2p}3/2 ve Cu_{2p}1/2 piklerinin tepe noktaları için yarı yükseklikte tam genişlikler (FWHM), Cu⁺ için bildirilen 1,9 ve 2,3 eV değerleri ile oldukça uyumludur (Llanos *et al.* 1996).

Ayrıca, Cu²⁺ için bağlanma enerjisi genellikle 942 eV'de bulunmakta ve bu pik karakteristik bir pik olarak ortaya çıkmaktadır (Partain *et al.* 1985). Bu durum XPS spektrumunda (Şekil 27.b) gözlemlenmemektedir. Dolayısıyla, üretilen örnekteki bakırın kimyasal değerliliğinin +1 (Cu⁺) olduğu sonucuna varılabilir.

Aynı zamanda Şekil 27.c'den açıkça görüleceği üzere, 445,3 ve 452,9 eV bağlama enerjisine konumlanan pikler, In_{3d}5/2 ve In_{3d}3/2 ile çakışmaktadır. Şekil 27.d'de verilen spektrumda, selenyum 3d bağlama enerjisi 54,3 eV olarak tespit edilmiştir. Hem In hem de Se_{3d} piklerini barındıran spektrum, CuInSe₂ için tespit edilmiş olan spektrumlara oldukça benzemektedir.

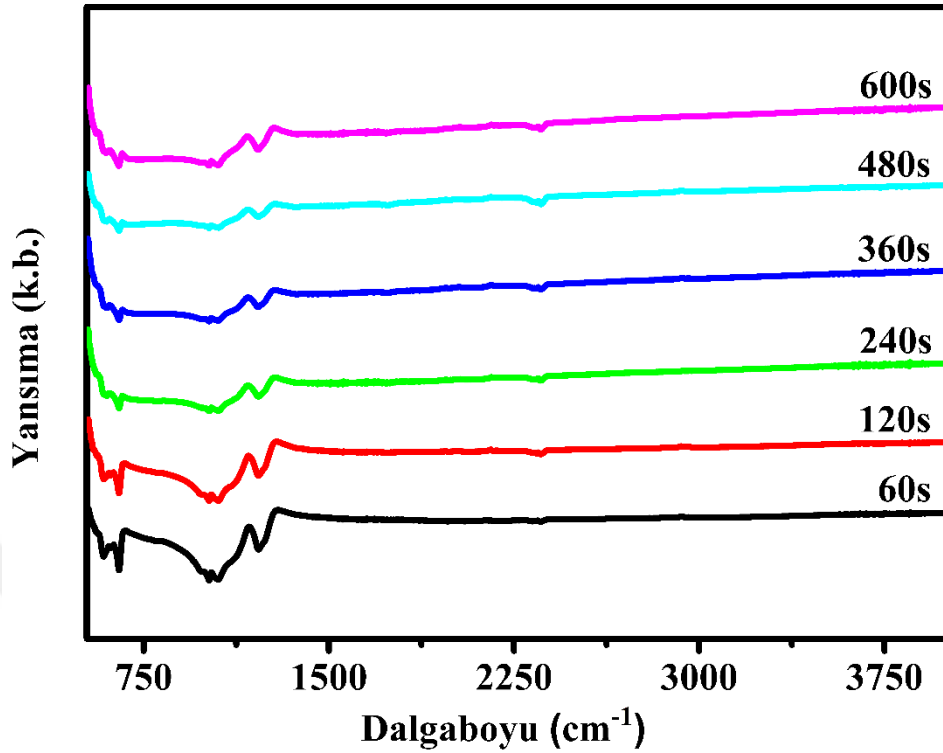


Şekil 27. a) CIS ince filminin b) Cu elementinin c) In elementinin d) Se elementinin XPS grafikleri

Fourier dönüşümü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) analizi

Şekil 28, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (oda sıcaklığında) ve $V = -670\text{ mV}$ biriktirilen CIS ince filmlerin spektrumu olan FTIR'ı (Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometre) göstermektedir. Kashyout ve arkadaşları elektrokimyasal sistem ile yaptıkları çalışma ile $2345,28\text{ cm}^{-1}$ 'de (CuInSe_2) ve 3650 cm^{-1} ve $3844,83\text{ cm}^{-1}$ (CuInSe)'ye karşılık gelen farklı soğurma tepe noktaları gözlemlendiği göstermişlerdir. Öte yandan, farklı birikim koşullarında, CIS'nin soğurma pikleri, (CuInSe_2)'ye karşılık gelen $2857,67\text{ cm}^{-1}$ ve $3295,155\text{ cm}^{-1}$ olacak şekilde geliştirilmiştir. Bunu, $3295,155\text{ cm}^{-1}$ 'de soğurma pikinde bakır ve indiyum oranındaki artıştan anlaşıldığını ifade etmişlerdir. Bu, iletim bandında üretilen, valans bandının genişlemesine ve serbest elektronların yüksek akış oranına neden olmaktadır. Bu nedenle, CIS kristal yapısı

polikristal ince film haline gelene kadar geliştirilmiştir. Bu, numunelerde moleküler oksijenin bulunmadığı 1150 cm^{-1} 'deki soğurma piki ile doğrulanmıştır.



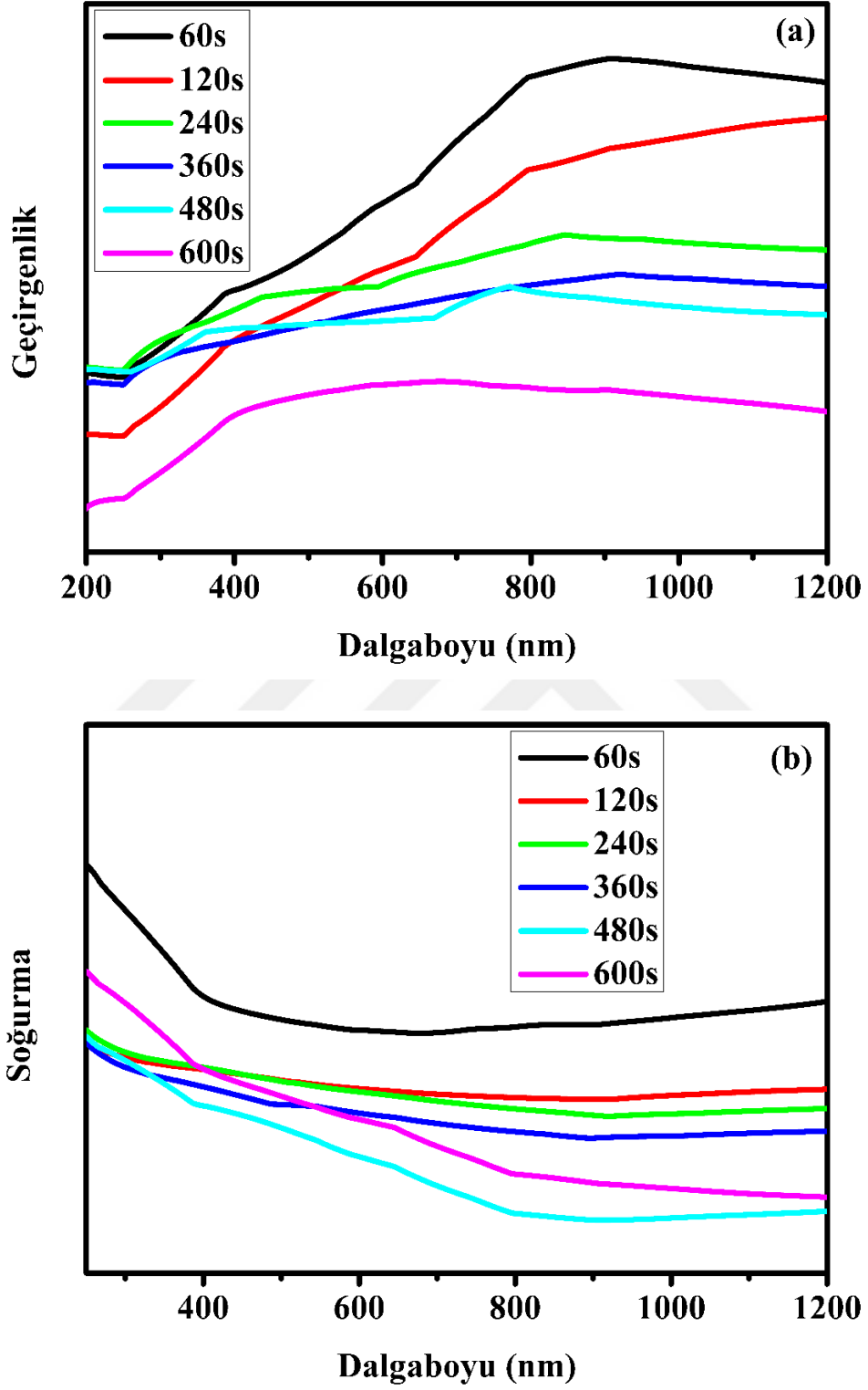
Şekil 28. CIS ince filmlerinin Fourier dönüşümü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) grafikleri.

Bu, bir veya daha fazla selenyum boşluğunun olduğunu ifade etmektedir (Kashyout *et al.* 2014). Şekil 28’de elektrokimyasal olarak farklı sürelerde oluşturulan ardından ısıtılma maruz bırakılan CuInSe_2 ince filmleri için 2357 cm^{-1} civarında soğurma piki gözlemlenmiştir. 60 s’den başlayarak 600 s’ye kadar sürelerde oluşturulan CuInSe_2 ince filmleri arasında 480 s süre zarfında üretilen ince filmde bu pik daha belirgindir. CuInSe_2 ince filmine karşılık gelen bu pik değeri literatür ile uyumludur (Kashyout *et al.* 2014). 587 cm^{-1} , 643 cm^{-1} , 1012 cm^{-1} ve 1054 cm^{-1} ’deki soğurma pikleri FTO altlığına ait titreşimlerdir. Sn-O ve Sn-O-Sn titreşimlerinin SnO_2 ’ye atfedilebilen 400 ve 700 cm^{-1} arasındaki soğurma pikleri rapor edilmiştir. Ayrıca 625 cm^{-1} ’de SnO_2 titreşimlerine karşılık gelen bir bant rapor edilmiştir. (Banerjee *et al.* 2003).

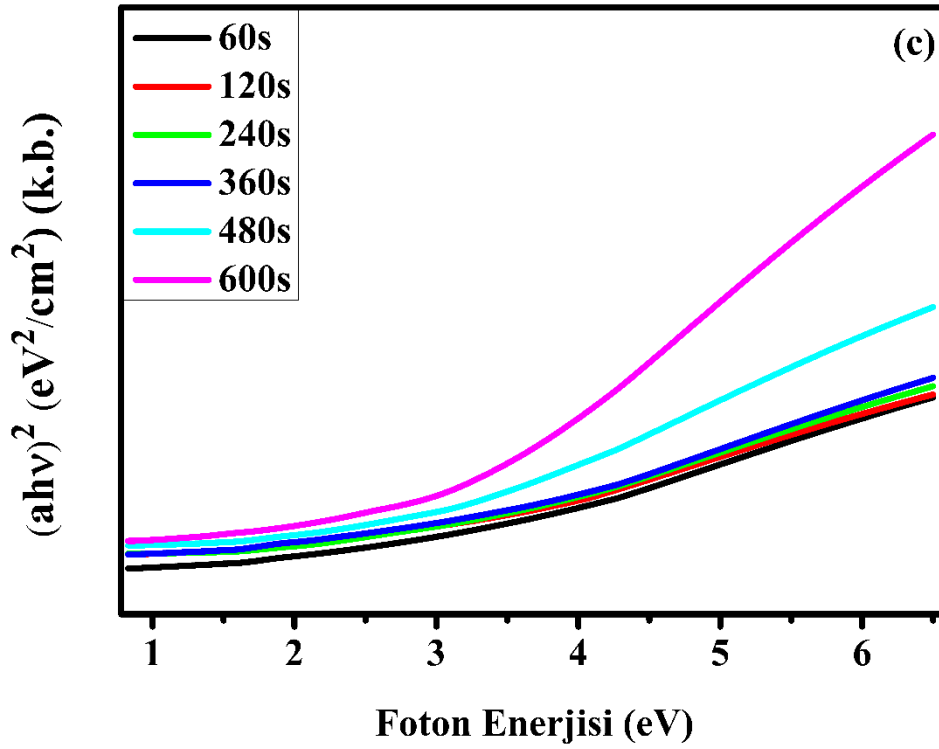
UV-Vis-NIR Analiz Sonuçları

Bu çalışmada, ultraviyole, görünür ışık (UV-Vis) ve kızılötesi (IR) soğurma spektrofotometresi ölçümleri, 1 nm ’lik bir çözünürlükle çalıştırılan bir Jasco UV-Vis spektrofotometre (V570 UV-VIS-NIR) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Isıl işleme maruz bırakılan CuInSe_2 tabakasının optiksel özellikleri, geçirgenlik ve soğurma ölçümleri farklı biriktirme sürelerinin bir fonksiyonu olarak 200 nm ile 1200 nm arasındaki dalga boyu

aralığında ölçülmüştür. Sonuçlar olarak bant aralığı $(ahv)^2$ 'ye karşı (hv) grafiği olacak şekilde Şekil 29.c'de gösterilmiştir.



Şekil 29. CIS ince filmlerinin a) geçirgenlik b) soğurma c) bant aralığı grafikleri



Şekil 29. CIS ince filmlerinin a) geçirgenlik b) soğurma c) bant aralığı grafikleri (devam)

Geçirgenlik değerlerinin tüm filmler için oldukça iyi düzeyde olduğu Şekil 29.a'dan görülebilmektedir. Geçirgenlik değerleri, üretim süresi arttıkça (60 s'den 600 s'ye) düşmektedir. Şekil 29.b'ye bakıldığında ise soğurma değerlerinin oldukça iyi seviyede olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 29.b'den de açıkça görüleceği üzere geniş bir dalga boyu aralığı için artan üretim süresi ile beraber soğurma değerlerinde sistematik bir artma söz konusudur. Geçirgenlik ve soğurma değerlerinin değişmesinde artan üretim süresine bağlı olarak numunelerdeki kalınlığın artması ile XRD çalışmasında da ortaya konulduğu gibi kristallik derecesindeki iyileşme meydana geldiği ve yüzeydeki pürüzlük derecesinin önemli bir etkisi olduğu yüksek ihtimal dâhilindedir. Özellikle SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere artan üretim süresi ile beraber yüzey daha pürüzsüz bir hale gelmektedir. Bu da beraberinde film yüzeylerinde ışığı yansıtan saçılma merkezlerinin sayısının azalması anlamına gelmektedir. Dolayısıyla 480 s süre ile oluşturulan numuneye kadar olan artan süre ile beraber soğurma seviyesinde artma gözlenmesi beklenen bir sonuçtur. Buna sebep olarak üretim süresi ile beraber kristal yapıda görülen iyileşme ve hacimsel saçılma merkezlerin yoğunluğundaki azalma gösterilebilir. Artan süre ile beraber yapıda mevcut bulunan baskın faz olan CIS'in kristal derecesinde iyileşme olduğu XRD ölçüm analizlerinde ortaya konmuştu. Bu da soğurma spektrumunda ortaya çıkan davranışı destekler nitelikte olduğunu ortaya koymaktadır. Üretilen CIS ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları elde edilen geçirgenlik ve soğurma spektrumları kullanılarak hesaplandı. Artan üretim süresi ile beraber düzenli olarak yasak bant enerji aralığında bir artış gözlenmektedir. Üretim süresi arttıkça filmlerin enerji bant değerlerinin

artmasında, oluşan kalınlık sayesinde film içerisindeki bozuklukların (defects) azalması sebep olarak gösterilebilir. XRD sonuçlarından da gözlemlendiği gibi üretim süresi arttıkça baskın fazın kristalleşme derecesinde önemli bir iyileşme gerçekleşmektedir. Bunu ilgili faza ait piklerin artan şiddetinden anlamak mümkündür.

CIS bileşiğinin toplu olarak bant aralığının yaklaşık 1,35-1,76 eV olduğu tahmin edilmektedir (Hasan *et al.* 1999).

Biriktirme süresi arttırıldığında (Ag/AgCl'ye karşı -0,67 V), 60 s süre ile oluşturulan numune için bann aralığı (1,35 eV), 600 s süre ile oluşturulan numune ile kıyaslandığında bant aralığının (1,76 eV) genişlediği (600 s ile üretilen numune) gözlemlenmiştir. Bu ilişkiyi kullanarak, yukarıdaki bant genişliği, soğurma kenarları boyunca düz çizginin çizilmesi ile tespit edilmiştir (Sze 1985).

$$h\nu(eV) = \frac{1240}{\lambda} \quad (17)$$

Tam optik bant aralığına (E_g) karar vermek için aşağıdaki denklem kullanılır.

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{3/2} \quad (18)$$

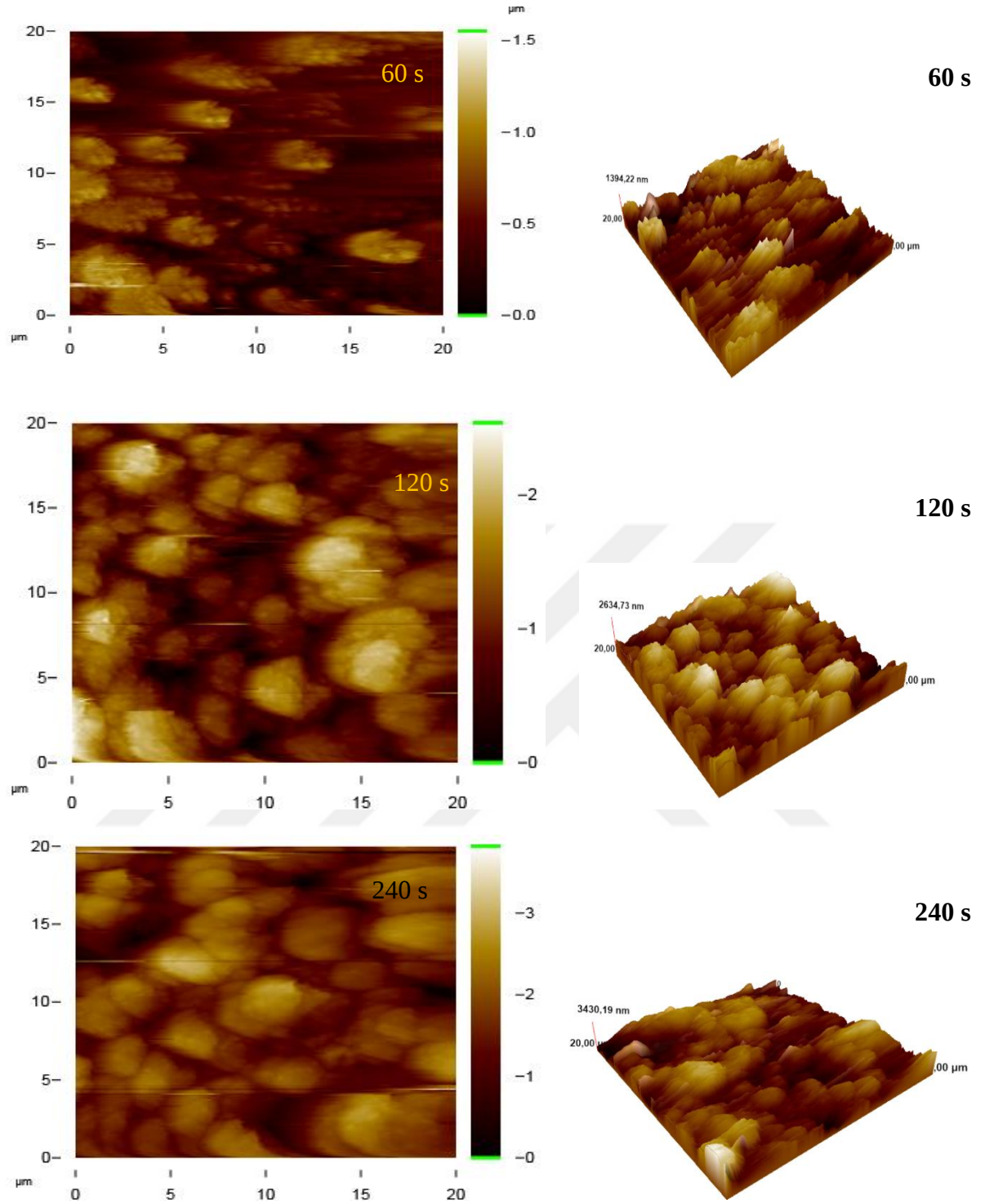
Burada A, malzemenin geçiş ihtimaline ve kırılma indisine, radyasyon enerjisi $h\nu$ 'ye ve E_g geçiş enerjisine bağlı olarak sabittir. Optik bant aralığı, enerji ekseninin ekstrapolasyonunu kullanarak, $(\alpha h\nu)^2$ ve $h\nu$ arasındaki düz çizgiyi çizerek elde edilmiştir. Şekil 29, Eşitlik (4.2) kullanılarak elde edilen değer ile eşleşen Eşitlik (4.3) kullanılarak elde edilen sonucu göstermektedir. Ayrıca, soğurma aralığı boyunca çizgilerin doğrusal doğası, elektrolitik CuInSe₂ bileşiğinin doğrudan bir bant aralığına sahip olduğunu gösterir (Sharma *et al.* 1991). Enerji bant aralığının bu tahmini değerleri, literatür değerleri ile uyum içindedir (Oda *et al.* 2009). Filmler, doğrudan bantlar aralığı geçişin karakteristiği olan optik bant aralığı etrafında doğrusal dalga boyunda absorpsiyon bağımlılığı sergilemiştir (Caballero and Guillen 2005). Isıl işleme maruz bırakılmış filmler için elde edilen optik bant aralıkları 1,35 eV, 1,38 eV, 1,42 eV, 1,45 eV, 1,55 eV, 1,76 eV'ye eşittir. Öte yandan, CuInSe₂ değerleri için bant aralığı literatür değerinden daha büyüktür (1,41eV) (Sakata and Ogawa 2000). Bunun sebebi istenmeyen ara faz olan Cu₂Se olarak yorumlanmıştır. Biriktirilen film, CuInSe₂'nin oda sıcaklığı bant aralığından daha yüksek olan 1,50 eV'lik bir bant aralığı göstermiştir. Bu, Cu₂Se fazının varlığı ve filmdeki olası yapısal kusurlardan kaynaklandığı düşünülmüştür. Film 400 °C'de tavlandığında, bant aralığı, kristalitede iyileşme ve parçacık boyutunda artış nedeniyle hafif düşüş göstermiştir. Biriktirme süresinin artmasıyla, bant aralığı Cu₂Se fazının başlamasıyla birlikte artar. 480 s süre ile oluşturulan filmde, belirgin Cu₂Se fazı nedeniyle 1,55 eV bant aralığına sahiptir. Cu₂Se'nin bant aralığı 1,23 eV olarak rapor edilmiştir (Råsander *et al.* 2013).

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizi

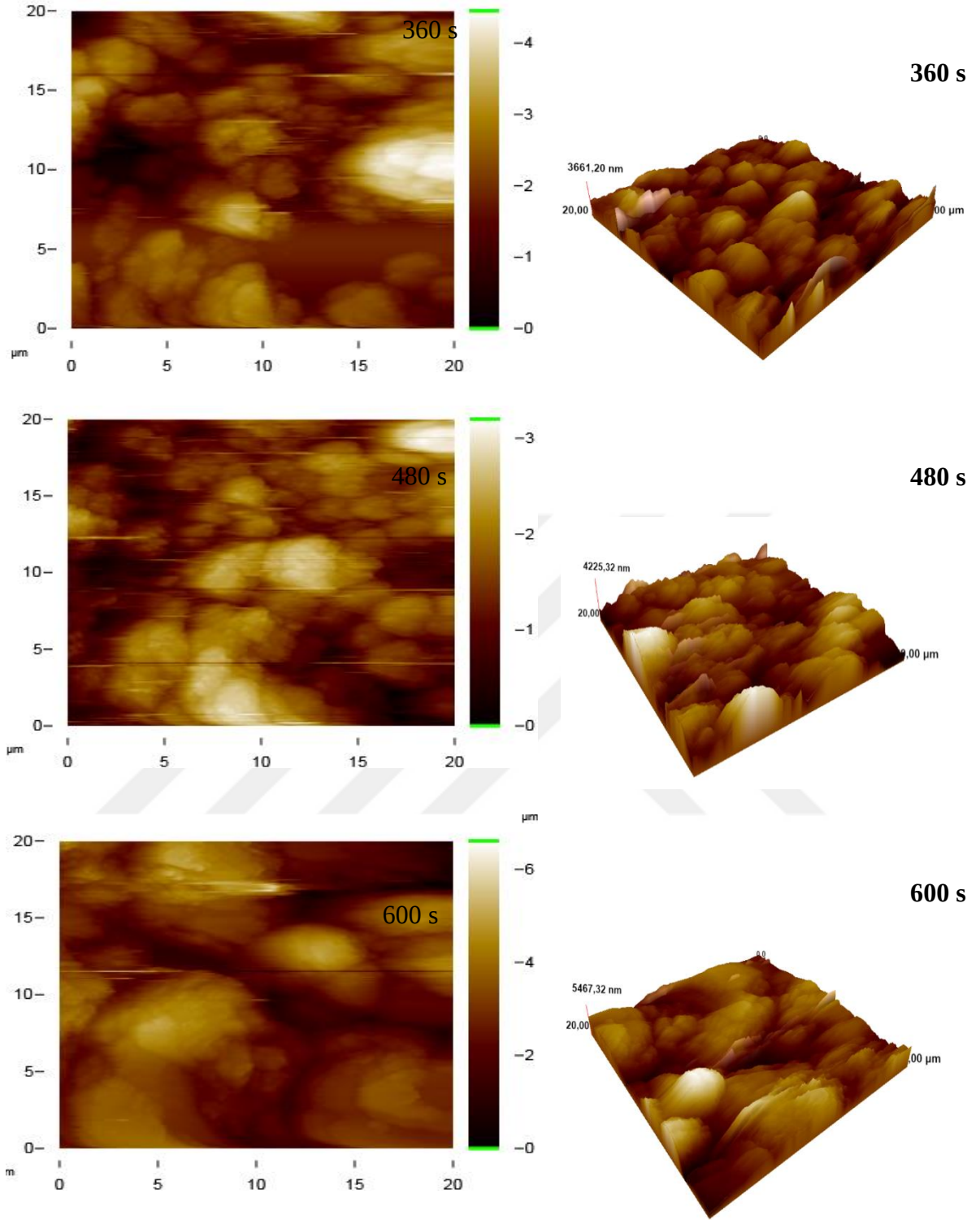
CIS ince filmlerin yüzey morfolojisini araştırmak için AFM analizi kullanılmıştır. Yüzeylerin taramaları (1,5x1,5 cm²)'lik bir alan seçilerek alınmış ve Şekil 30'da gösterilmektedir.

-0,67 V potansiyel farkı altında büyütülen malzeme katmanları, mikro parçacıklardan oluşmaktadır. Büyütülmüş parçacıklar bu deney şartlarında küre şeklindedir. Bununla birlikte, -0,67 V büyüme geriliminde, bu parçacıklar büyük kümeler oluşturmak üzere birleşmiştir. Isıl işleme maruz bırakılmış numunelerin yüzeyinde (Şekil 30), iğne delikleri ve mikro çatlakları olmayan yoğun bir mikro yapı gözlenmiştir. XRD analizi (Şekil 24), tavlamanın bu aşamasında tek fazlı kalkopirit CuInSe₂ numunesinin oluşumunu teyit etmektedir (Li *et al.* 2016). 400 °C'lik yüksek yeniden kristalleştirme sıcaklığının, filmin tamamen yeniden kristalleşmesine, film mikroyapısının iyileştirilmesine ve makul boyutlara sahip düzgün ve yoğun paketlenmiş yüzlü tanelerin oluşumuna yol açtığına dikkat etmek önemlidir.

-0,67 V voltajda oluşturulan filmlerde esasen kristal CuSe de oluşur. Bu CuSe ara fazı, bu gerilimde film performansının değişmesine neden olur. -0,67 V'luk birikim voltajı ve 400°C'de tavlama kabul edildiğinde, biriken tabakanın kristalitesi görünüşte artmakta ve saf CuInSe₂ kristal filmleri kazanılmaktadır.



Şekil 30. CIS ince filmlerinin AFM görüntüleri (sol: 2-boyutlu ve sağ: 3-boyutlu)



Şekil 31. CIS ince filmlerinin AFM görüntüleri (sol: 2-boyutlu ve sağ: 3-boyutlu) (devamı)

Tablo 3. CIS ince filmlerinin AFM analiz değerleri

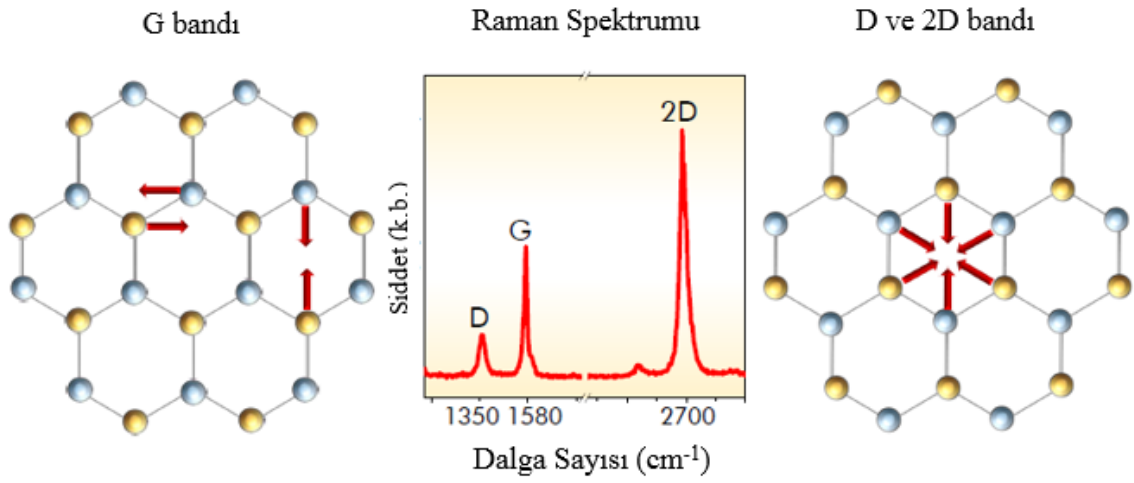
Numune	RMS (μm)	R_{SK}	R_{KU}
60 s	0,22	0,38	2,56
120 s	0,44	0,22	2,78
240 s	0,50	0,21	2,89
360 s	0,56	0,19	3,01
480 s	0,62	0,16	3,61
600 s	0,76	0,14	3,72

AFM ölçüm sonuçları Tablo 3’de sergilenmektedir. İnce filmlerin RMS (kök kare ortalama, farklı standartlarda ortalama yüzey pürüzlülüğünün tüm parametrelerini içerir. Değerlendirme uzunluğu içinde alınan ve ortalama çizgiden ölçülen yükseklik sapmalarının ortalaması hakkında bilgi verir.), R_{SK} ve R_{KU} (sırasıyla yüzey çarpıklığı ve basıklık katsayısı, yüzeyin genel topolojisini anlatır. Pozitif çarpıklık için pürüzler oluşurken negatif çarpıklık için vadiler oluşur) değerleri hesaplanmıştır. RMS değerinin artması CIS ince filminin yüzey alanının genişlediğine ve R_{SK} değerinin düşmesi, film yüzeyindeki ovacık sayısının arttığına işaret etmektedir. Elde edilen sonuçlara göre CIS ince filminin yüzeyinin genişlediği ve homojenleştii söylenebilir. AFM analizinden ulaşılan sonuçlar SEM mikrografikleri ile tam olarak uyum içerisinde olduğu anlaşılmaktadır.

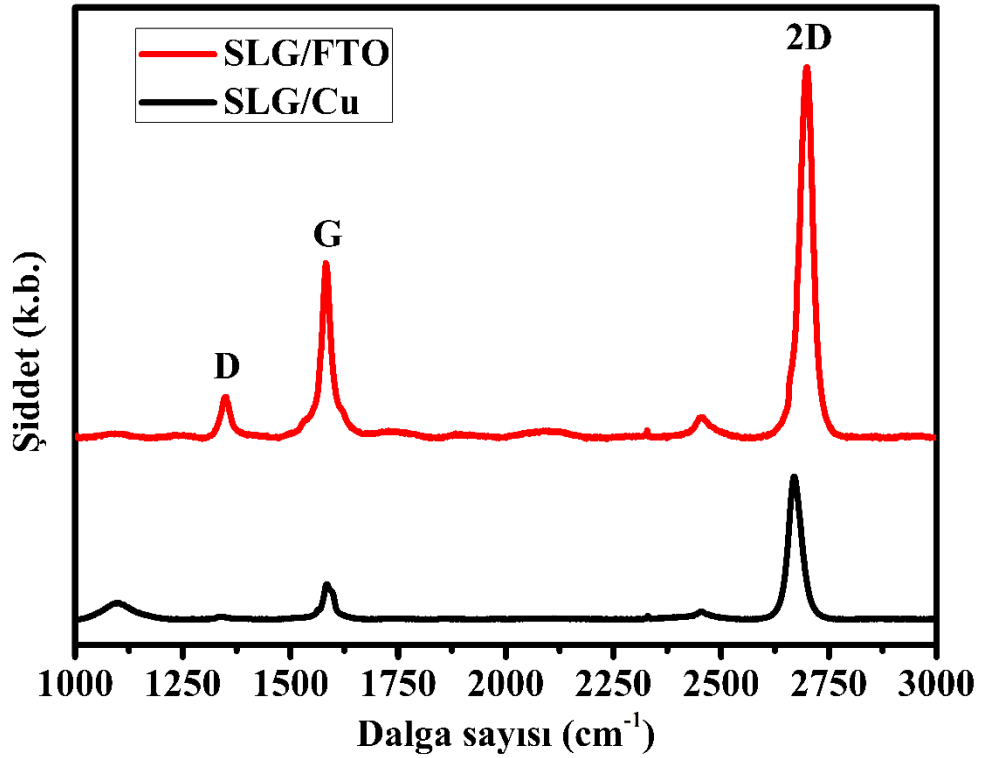
Tek Tabaka Grafen (SLG) Sentez Sonuçları

SLG Raman spektroskopisi analizi

Raman spektroskopisi analizi için grafen ilk önce bir Cu altlığa aktarılmıştır. Analizler Renishaw inVia Raman spektrofotometresi üzerinde toplanmıştır. Spektrometre bir lazer (532 nm uyarma) ve bir optik mikroskop ile donatılmıştır. Raman spektroskopisi, grafenin katman sayısını, grafen kalitesini (yani, kusurlu piklerin varlığı) ve geniş alan grafenin (Raman spektral haritalama) homojenliğini belirlemek için kullanılır. Raman spektroskopisi grafen karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılan bir araçtır, çünkü moleküler nanoyapılarda bağlanma hakkında bilgi verir, grafenin kalınlık/katman sayısı belirlemek için en iyi yöntem olup grafendeki kusurlar hakkında bilgi verebilir. Raman spektroskopisinde gözlenen spektrum çoğunlukla ışığın moleküller içine esnek olmayan saçılmasıyla üretilir. Bir lazerle uyarıldıktan sonra moleküllerin spesifik titreşim moduna duyarlıdır. Raman spektroskopisi grafenin elektronik ve yapısal özelliklerini belirlemek için tahribatsız bir yaklaşım olarak yoğun bir şekilde uygulanmıştır (Rao *et al.* 2009; Dresselhaus *et al.* 2010; Ferrari and Basko 2013; Warner *et al.* 2013).



Şekil 31. Cu altlığa aktarılan tipik bir geniş alan grafen filminin Raman spektrumu



Şekil 32. Tek tabaka grafen (SLG) numunesinin Raman spektrumu

Grafenin tipik bir Raman spektrumu Şekil 31'de gösterilmektedir. Optik mikroskopi ile donatılmış Raman spektroskopisi, numunenin dikdörtgen bir bölgesinde spektral haritalamayı kolaylaştırabilir.

Grafenin Raman spektrumunda üç ana bant vardır. Yaklaşık 1580 cm^{-1} 'de bulunan G-bandı, sp^2 karbon atomlarının düzlem içi germe titreşimlerine karşılık gelir. Yaklaşık 1350 cm^{-1} 'de bulunan D bandı hatalarla ilişkilidir (Rummeli *et al.* 2010), grafen kafesindeki bir kusur tarafından saçılmayı içeren çift rezonans işlemine bağlanır. D bandında saçılma sürecine karışan sadece bir fonon vardır. 2700 cm^{-1} 'deki en güçlü 2D bant (G' bandı olarak da bilinir), düzlem altı solunum (gerilmeye) benzeri moddan karbon altıgen halkalarından kaynaklanan

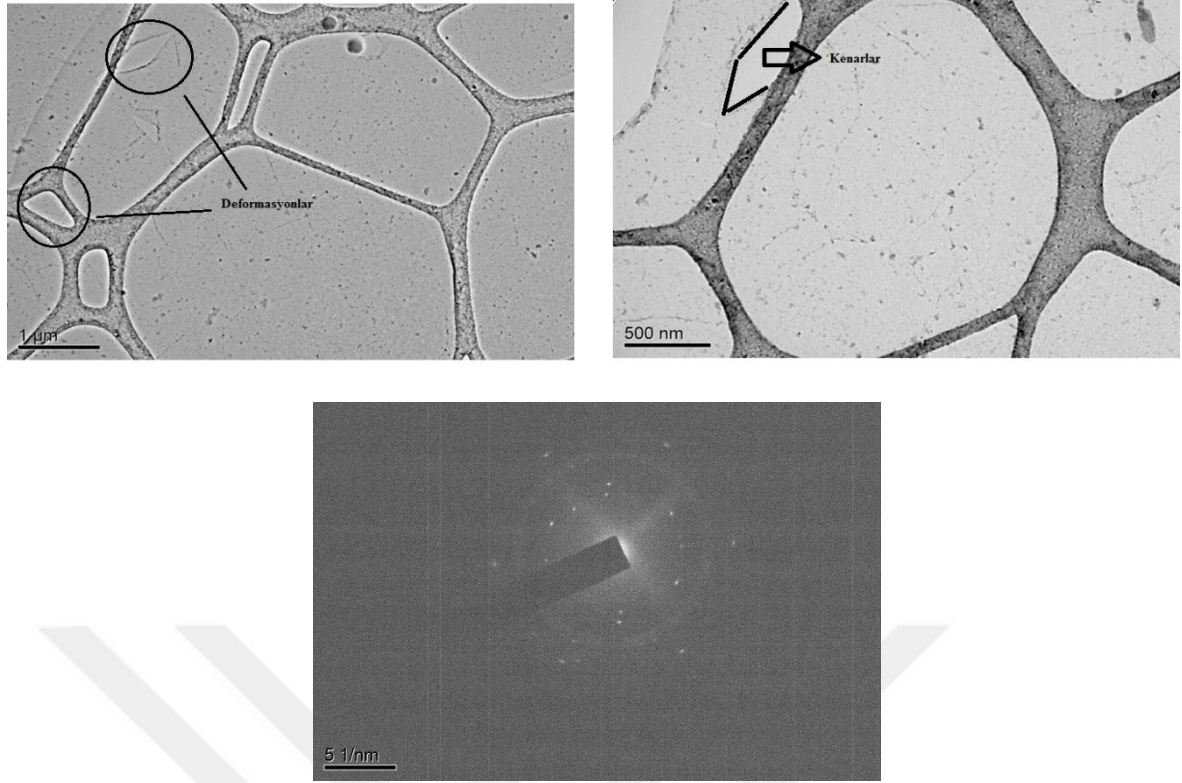
ikinci dereceden bir işlemle indüklenir (Ferrari *et al.* 2006a; Li *et al.* 2011; Geng *et al.* 2012; Warner *et al.* 2013).

2D ve G bantlarının görünümü çift rezonans Raman saçılma işleminden kaynaklanır. Tabaka sayısını belirlemek için Raman spektroskopisi ile numuneleri karakterize edilmiştir. 2D-G piklerinin yoğunluk oranı yaklaşık 4 olduğu ve numune nispeten temiz olduğu için tek tabakalı grafenin hâkim olduğu ortaya konulmuştur (Şekil 32). 2D bant için iki fonon bulunduğundan, 2D bant için enerji kayması adını alan G bandının 4 katıdır. Bu da grafen filminin tek tabaka olduğu açıkça anlaşılmaktadır. Tek tabakalı grafen keskin ve simetrik bir 2D bant sergiler.

Bu çalışmada grafen numuneleri, grafenin sentezlenip sentezlenmediğini belirlemek için her CVD işleminden sonra Raman spektroskopisi ile analiz edilmiştir. TEM analizi ile tamamlandığında tek katmanlı grafen hakkında bilgileri tamamlamaktadır.

SLG Geçirimli Elektron Mikroskopisi (TEM) Spektroskopisi ve Seçilmiş Alan Elektron Kırınımı (SAED) Analizleri

Bu çalışmadaki TEM ölçümleri, 300 kV, kamera uzunluğu 80 cm ve alan sınırlı diyaframı 100 μm 'de çalışan bir JEOL JEM-200EX cihazında gerçekleştirildi. Raman spektroskopisine benzer şekilde, düşük voltajlı transmisyon elektron mikroskopisi grafen karakterizasyonu için güçlü bir araçtır (Bachmatiuk *et al.* 2015). Yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri, tek tabakalı grafenin grafen petek kafesini (Şekil 33) gösterir ve bazen iki katmanlı pulların bükülmüş istiflenmesini (Havener *et al.* 2012) gösteren desenler gözlenir. Yüksek kalitede bir numune elde etmek o kadar kolay olmayıp kalıntılar ve kusurlar yaygın sorunlardan bazılarıdır.



Şekil 33. Tek tabaka grafen (SLG) numunesinin TEM ve SAED görüntüleri

Çalışmanın ilgili başlığında bahsedildiği gibi, Cu folyosunu aşındırmak için hem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_8$ hem de HNO_3 'ü kullanılmıştır. Cu dağlaması için HNO_3 çözeltisi kullanılarak hazırlanan örnek temizdir, ancak daha fazla kusur içermektedir. Bu nedenle, kirlilikleri ve kusurları önlemek için $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_8$ seçilmiştir.

Numune sadece bir kez asetonla yıkandığında, fotorezist grafen üzerinde kalmıştır. Organik kalıntıların soydan kaynaklandığı, grafen üzerinde polimer kalıntılarının varlığını kanıtlamıştır.

Bu nedenle, ölçümler için kullanılan numune iki kez aseton ile temizlenmiş ve sonuç olarak daha temiz grafen örneği elde edilmiştir. Ayrıca, beher hafifçe sarsıldığında fotorezist birinci aseton çözeltisinde daha hızlı çözülebilmiş, ancak bu ek kusurlar grafene zarar vermiştir. İkinci aseton yıkamasında numuneler 30 dakika bekletilmiştir.

SAED, mikro mekanik olarak yarılmış tek ve iki tabakalı grafen desenlerini gösterir. Kırınım modelinin altıgen geometrisi, grafenin kristal yapısını ve bölge eksenini ile yönünü doğrular. SAED sonuçları tek tabaka grafen filminde tek, keskin altıgen kırınım desenlerinin varlığını kanıtlamaktadır. Bu durum grafen yapısının çok iyi bir şekilde kristal hale geldiğini göstermektedir. Ayrıca, seçili alandaki kırınım setleri, altıgen yapıların yönelimlerinden dolayı birbirlerinden farklı çıkmaktadır. Bu tek tabaka grafen filminin birden fazla parçadan oluştuğunu ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, SLG filmini oluşturan parçaların geniş

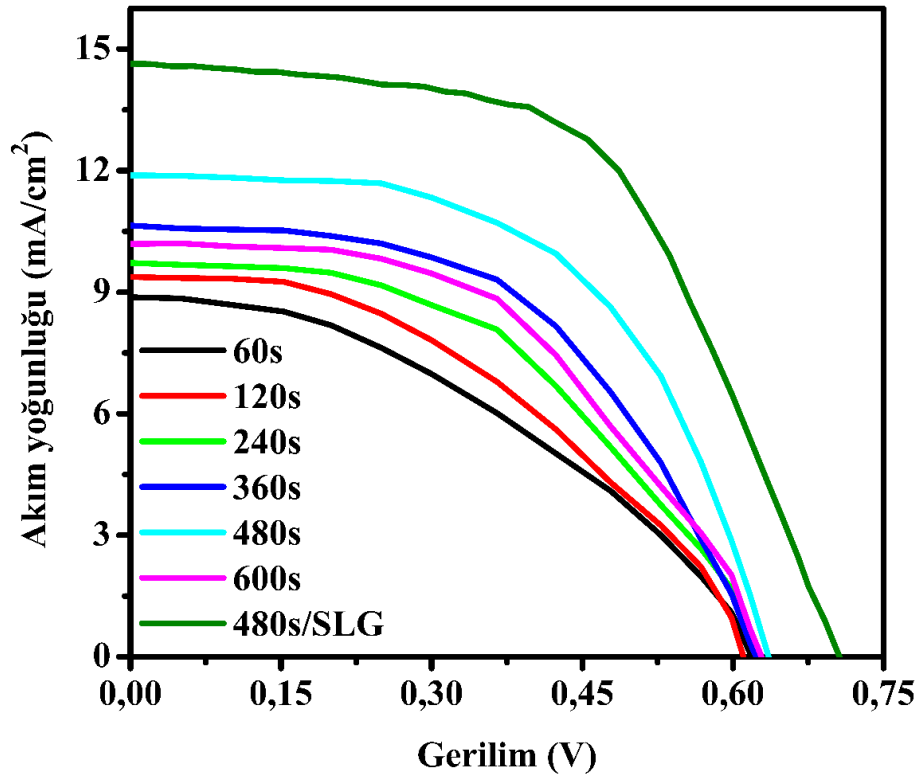
olduğu tekrarlı SAED ölçümleri ile görülmektedir. Buna ilave olarak, SLG filmini oluşturan parçaların geniş bir çerçevede boyutlarının var olduğunun görülmesi çok sayıda altıgen kırınım deseni setinin olduğunun kanıtıdır.

Öte yandan, Raman spektroskopisi aseton ile çift yıkama ile hazırlanan numunelerin temiz ve kalıntısız olduğunu ortaya koymuştur. Kusurların varlığına karşılık gelen D bandı, aktarılan tüm grafen numunelerinde ortaya çıkmıştır. Bu istenmeyen kusurlar büyüme veya transfer işlemi sırasında üretilebilmiştir. Ancak CVD ile büyütülmüş grafende kusurların oluşması kaçınılmaz olmuştur.

CuInSe₂ Karşıt Elektrodunun Analiz Sonuçları

Akım-voltaj (I-V) analizi

Fabrikasyon BDGG'lerin akım yoğunluğu-potansiyeli (J-V) eğrileri, ışık kaynağı olarak 100 mW cm⁻² AM 1,5 G aydınlatması altında OAI Sınıf AAA güneş simülatörü kullanılarak Keithley 4200 yarı iletken karakterizasyon sistemi kullanılarak elde edilmiştir. Tavlama sonrası CuInSe₂ kullanılarak üretilen güneş hücrelerinin performansı, standart yine aynı ölçüm şartları altında ölçülmüştür.



Şekil 34. CIS ince filmlerinin ve 480 s/SLG ince filminin akım-voltaj (I-V) grafikleri

BDGG'leri, farklı CIS ince filmleriyle karşıt elektrot olarak kullanmak suretiyle entegre edildi. Fotoanotlar, Doktor Blade yöntemi ile hazırlanan TiO₂ macunu ile imal edildi ve N719 dye (Dyesol) ile duyarlı hale getirildi. Elektrotlar arasına yük akışını sağlamak için hazırlanan

elektrolit sıvısı enjekte edildi. Farklı sürelerde biriktirilen ve 400 °C'de tavlanmış CuInSe₂ ince filmlerine ait güneş gözelerinin akım yoğunluğu-voltaj (J-V) performansları Şekil 34'de gösterilmektedir. J-V eğrilerinden fotovoltaiik parametreler (J_{sc}, Voc, FF) çıkarılır ve en iyi hücre değerleri ile birlikte 6 hücrenin ortalama değerleri Tablo 5'de özetlenmiştir. Tablodan ve şekilden de görülebileceği gibi en iyi verimlilik 480 s süre ile oluşturulan CIS numunesi ile elde edilmiştir. Güneş gözelerimizin Voc ve FF'leri, vakumdan ortam kullanılarak başka bir yöntemle üretilen güneş gözelerinden (Guo *et al.* 2008; Liu *et al.* 2009) daha düşüktür. Ana nedeni CIS katman hazırlama teknolojisidir. CIS hazırlama işleminde faz saflığı geliştirilmelidir. Bu nedenle, pürüzsüz ve saf CIS film elde etmek için CIS tabakası hazırlama koşullarının optimizasyonu zorluklar içermektedir. CuInSe₂'nin mevcut elektrodpozisyon üretim tekniği, kimyasal bileşimi kontrol etmek basit ve kolay olmayıp, aynı zamanda yüksek performanslı CIS güneş gözeleri imal etmeyi mümkün kılmaktadır. CuInSe₂ filmi 60 s'e dayanan göze, 8,87 mA/cm⁻²'nin düşük kısa devre akım yoğunluğuna ve % 42,4'luk bir doluluk faktörüne sahiptir. Bunun nedeni, film I₃ azaltımı için yeterli katalitik alan sağlamak için çok incedir. Gözelerin biriktirme sürelerindeki artış ile verimlilik artar ve CuInSe₂ filmi 480 s ile % 11,88'lük en yüksek değere ulaşır. Bu, fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile kaplanmış Pt ile hazırlanan BDGG'lerin akım yoğunluğu (13 mA cm⁻²) ve (% 6,07) verimliliğine yakındır. Numunelerin biriktirme sürelerindeki devam eden bir artış ile verim de yüksek olur. Ancak 480 s'den sonra verim düşer. Bu daha kalın CuInSe₂ filminden kaynaklanan zayıf iletkenliğe atfedilir (Guo *et al.* 2008; Liu *et al.* 2009).

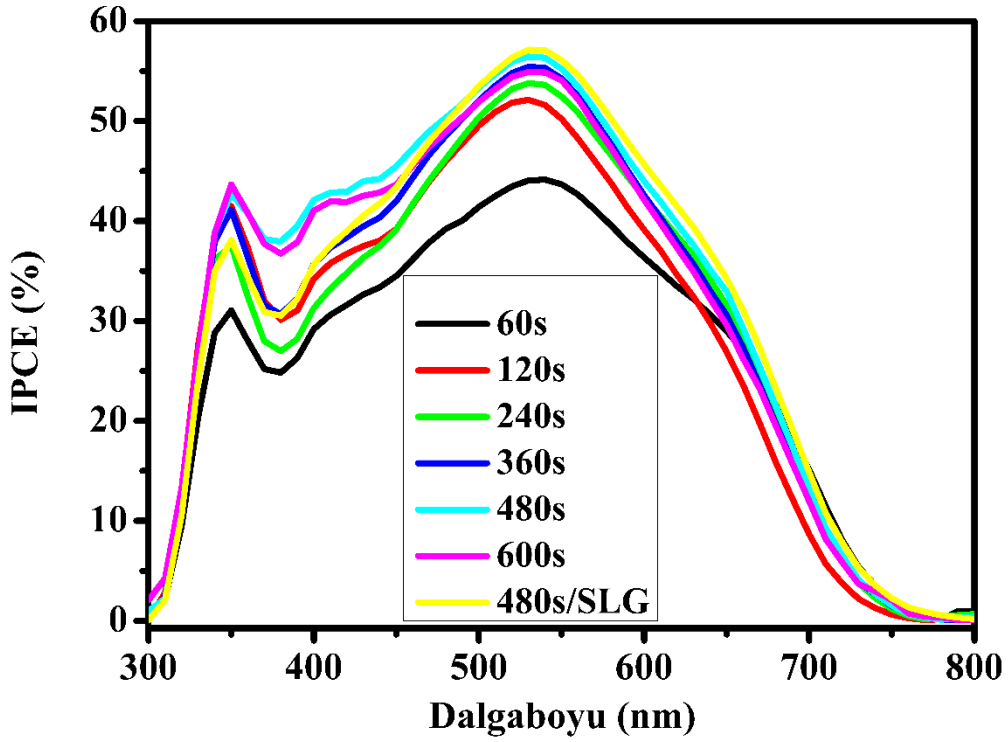
Film verimliliğini arttırmak için FTO altlık ile CIS ince filmi arasına SLG (single layer graphene) tek tabaka grafen yerleştirildi. Şekil 34 ve Tablo 4'den görülebileceği gibi BDGG parametreleri olumlu yönde gelişmiştir. Açıkçası Voc değerinin 0,706 V (CIS gözelerinden daha yüksek) olan CIS/SLG tabanlı BDGG'lerin ortalama Voc değeriyle karşılaştırılması, daha az yük rekombinasyonu ve daha yüksek yük çekme verimliliği ışığında, ince film konfigürasyonunun önemini ortaya koymaktadır. CIS/SLG duyarlılaştırıcısındaki geniş bant aralığı CIS bileşeni, BDGG'lerin yüzeyindeki kusurları yük rekombinasyonundan azaltmıştır.

Tablo 4. Farklı sürelerdeki karşıt elektrotlarla hazırlanan BDGG'lerin fotovoltaiik parametreleri

	J_{SC} (mA/cm²)	V_{OC} (V)	FF	η
60 s	8,87	0,58	0,42	2,20
120 s	9,37	0,62	0,42	2,49
240 s	9,71	0,63	0,48	2,96
360 s	10,64	0,65	0,51	3,55
480 s	11,88	0,69	0,53	4,44
600 s	10,18	0,57	0,55	3,24
480 s/SLG	14,63	0,70	0,56	5,83

Gelen fotonu akıma dönüştürme verimliliği (IPCE) analizi

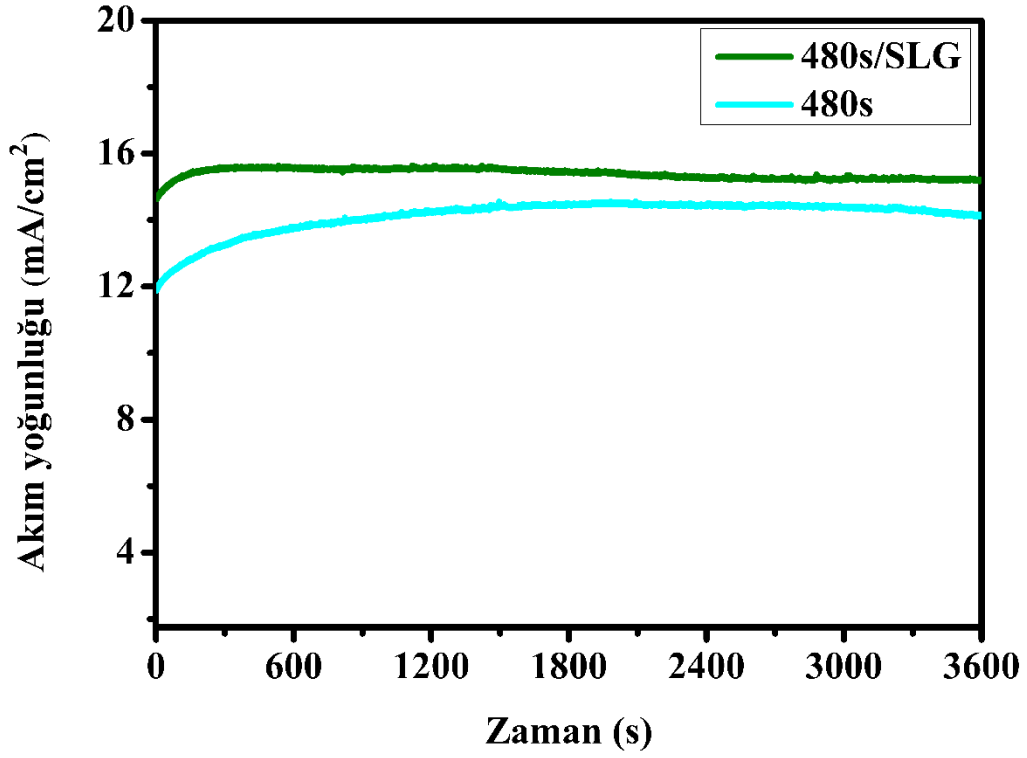
Oluşturulan güneş gözesi cihazının IPCE ölçümü yapılmış ve sonuçlar Şekil 35'de gösterilmiştir. Gözelerin gelen fotonu akım dönüşüm verimliliği (IPCE), 75 W Xenon ark lambası kaynağına sahip bir Enlitech QE-R sistemi kullanılarak araştırılmıştır. CIS(CuInSe₂) gözesi, 450-600 nm dalga boyunda görünür ışığa karşı yüksek bir tepki göstermiştir. Bununla birlikte, yakın kızılötesi dalga boyu bölgesinde, IPCE yanıtı zayıf olarak ortaya çıkmıştır. Daha yüksek dalga boyunda (<600 nm) bölge için IPCE'deki kayıp, ince CIS soğurucu katmana bağlı olabilir. İnce soğurucu katman doğrudan absorpsiyon katsayısını etkiler ve bu da CIS katmandaki elektron-boşluk çiftinin tamamlanmamış üretimine neden olur. Yukarıdaki bölgede QE (Kuantum Verimlilik) kaybının bir diğer nedeni, toplu CIS tabakasında bulunan ve elektronların ve hollerin rekombinasyonuna yol açan tuzak durumları (kusurlar) olabilir (Hegedus and Shafarman 2004).



Şekil 35. CIS ince filmlerinin gelen fotonu akıma dönüştürme verimliliği (IPCE) grafikleri

Akım yoğunluğu kararlılığı analizi

CIS ile birleştirilmiş BDGG'lerin açık devre voltaj bozulması (OCVD), çoklu başlatma/durdurma (açma-kapama) döngüleri ve foto-akım yoğunluğu (J_{sc}) kararlılık profilleri, OAI Sınıf AAA güneş simülatörü ve Ivium compactStat sistemi ile yapılmıştır. İlk olarak, OCVD ölçümünde, BDGG'ler sabit bir voltaj için güneş simülatörü tarafından aydınlatılmıştır. Daha sonra ışık kapatılmış ve OCVD profilleri Ivium compactStat sisteminin kronopotensiyometri modu kullanılarak kaydedilmiştir. İkincisi, çoklu başlatma/durdurma anahtarları, Ivium compactStat sisteminin kronoamperometri modu kullanılarak, güneş simülatörünün 100 ve 0 mW/cm^2 yoğunluklarında ışınlamasıyla elde edilmiştir. Üçüncü olarak, hücrelerin J_{sc} stabilite profilleri, Ivium compactStat sisteminin kronoamperometri modu kullanılarak 3600 s boyunca 100 mW/cm^2 'lik sürekli ışınlama altında kaydedilmiştir. Şekil 36, 480 s süre ile oluşturulan CIS ince filmi ile 480 s/SLG ince filminin kararlılığını göstermek için gerçek zamanlı fotoakım değişimini göstermektedir. Gerçek zamanlı fotoakım için, beyaz ışık polaritesi (WLB White light bias) altında kısa devrede tutulan aygıtlara bir ışık atımı uygulanmış ve elde edilen fotoakım zamanla ölçülmüştür.



Şekil 36. CIS ve CIS/SLG ince filmlerinin akım yoğunluğu kararlılığı grafikleri

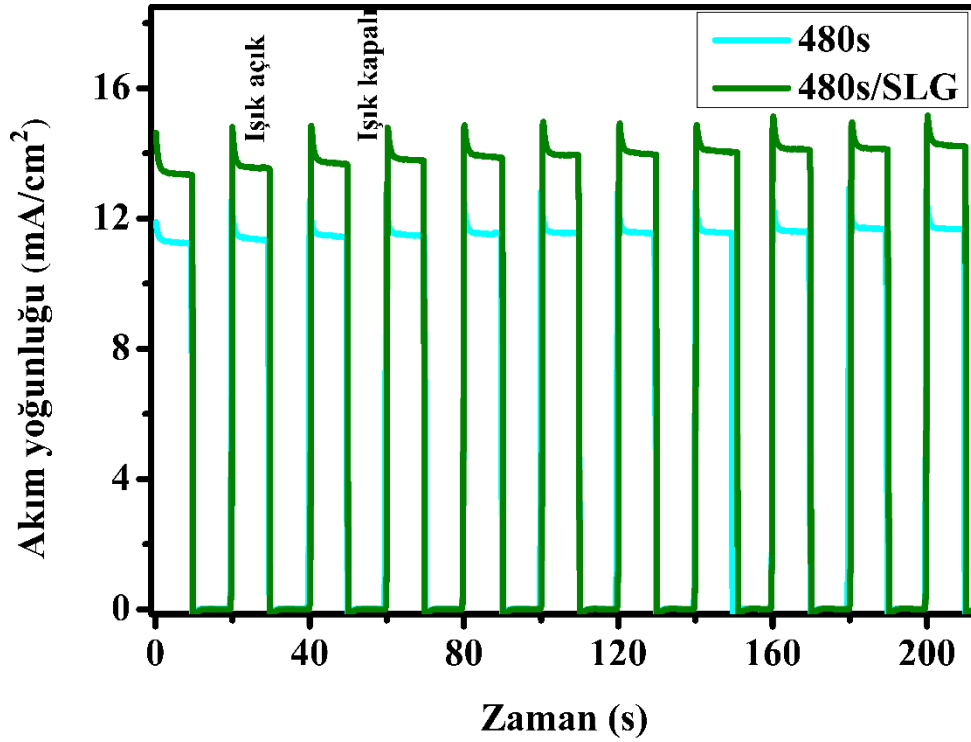
Fotoakım 1 saat boyunca ölçülmüştür. Doğrunun eğimi, ince filmlerin elektrolit içindeki kararlılığının bir ölçüsü olarak kullanılmıştır. Buna göre sıfır eğim, verilen belirli bir düz beslemede oldukça kararlı bir güneş gözesi uygulaması için iyi bir ince film (taşıyıcı kaynağı) olduğunu açıklamaktadır (Pareek *et al.* 2013). Bu durum I-t eğrisinde 480 s/SLG ince filmi için açıkça görülmektedir. 1 saat sonra ince film hemen hemen sabit bir fotoakım göstermektedir. Bu şekil üstünde çizilebilecek düz bir çizgiyle neredeyse eşleştirilebilir. Bunun aksine, 480 s süre ile oluşturulan CIS ince filmi zamanla karşılaştırmalı olarak daha hızlı bir fotoakım bozunumu göstermektedir. Yani önemli bir eğim gösterir. Bu, CIS ince filminin zamanla bozunumunu ve daha yüksek kimyasal istikrarsızlığını tasvir etmektedir.

480 s süre ile oluşturulmuş CIS ince filminin ve 480 s/SLG ince filminin fotovoltaiik verimliliklerinin karşılaştırılması, 480 s/SLG ince filminin 480 s süre ile oluşturulmuş CIS ince filminin elektrodundan daha iyi olduğunu göstermektedir.

Fotoakımın zamana karşı geçici yanıt analizi

Fotoakım geçici (süreksiz) tepki, çeşitli numunelerin foto-elektrokimyasal özelliklerini araştırmak için görünür ışık ışınlaması altında gerçekleştirilmiştir. 480 s süre ile oluşturulmuş CIS ince filmi ve 480 s/SLG ince film elektrotlarının geçici fotoakımları Şekil 37'de gösterilmektedir. Uygulanan düz besleme bir SCE referans elektroduna karşı 0 idi. Şekil 37'de görüldüğü gibi, CIS ince filmi için görünür ışık aydınlanması altında yaklaşık olarak 12 mA/cm²

küçük bir anotik fotoakım elde edilmiştir. Ayrıca 480 s/SLG ince filmi için görünür ışığı absorbe etme ve elektron-boşluk çiftleri oluşturma yeteneğine tahsis edilebilen Şekil 37'de görüldüğü gibi, 480 s/SLG için yaklaşık olarak 15 mA/cm² 'lik bir anotik fotoakım elde edilmiştir. 480 s süre ile oluşturulan CIS ince filmine kıyasla 480 s/SLG ince filminin fotoakımında yaklaşık olarak % 25'lik bir artış gözlenmiştir.



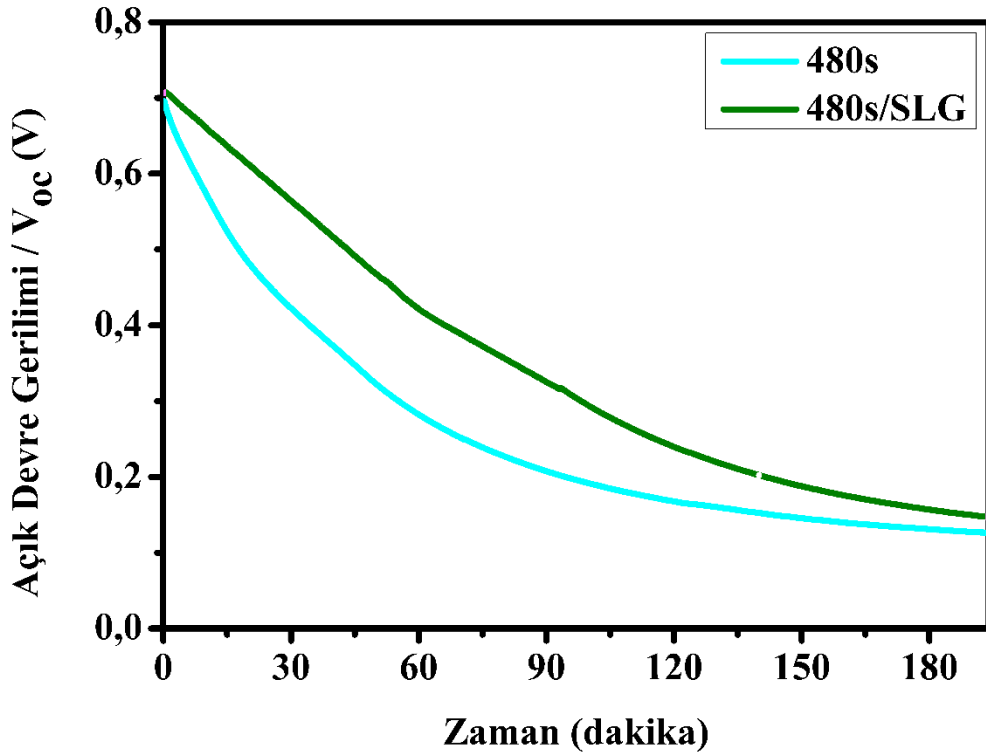
Şekil 37. CIS ve CIS/SLG ince filmlerinin fotoakımının zamana karşı geçici yanıtı grafikleri

Bu sonuçlar, 480 s süre ile oluşturulan CIS ince filminden daha kolay bir elektron taşıma mekanizmalı 480 s/SLG ince filminin varlığını açıkça göstermektedir. Bu fotoakım geçişleri, görünür ışık ışınlamasının çeşitli açma-kapama döngüleri sırasında da sabit, hızlı ve tekrarlanabilir. Flaşın başında ve sonunda overshoots (hedefi aşma) gözlemlenmiştir. Dikdörtgen tepki, elektron difüzyon yönünde herhangi bir tane sınırının mevcut olmadığını göstermektedir. Tanecik sınırları, elektron iletimini yavaşlatmak için derin tuzaklar oluşturur (Yoshida *et al.* 2009). Bu bulgu ayrıca, uyarılan elektronların harici devrede verimli bir şekilde toplandığını da göstermektedir. Bu sonuçlar iyodid elektrolitinin mükemmel bir boşluk-akseptör hassaslaştırıcı olduğunu, CIS ince filminin iyi bir köprü olduğunu ve grafenin mükemmel iletken toplayıcılar ve taşıyıcılar olduğunu göstermekte olup bunların hepsi fotoakım geçici tepkisinde önemli rol oynadığını ortaya koymaktadır. Işık AÇIK ve KAPALI konuma getirildiğinde keskin kenarlar, CIS numunelerinin kusursuz olduğunu ve aydınlatma üzerine üretilen yük taşımlarının akışına engel olmaksızın yüksek verimli güneş pillerinin geliştirilmesi için uygun olabileceğini göstermektedir (Rohom *et al.* 2015). CIS üçlü bileşik

elektrot, güneş gözesi cihazlarının güç dönüştürme verimliliğini geliştirmek için uygun açık devre voltajı (V_{oc}) ve kısa devre akımı (J_{sc}) sağlayabilir.

Açık devre voltaj bozunumu analizi

Açık devre voltaj bozunumu bilgilerinden elektron ömrünü hesaplamak için geçerli bir yöntem olan bu iki tür (480 s süre ile oluşturulmuş CIS ve 480 s/SLG ince filmlerinin tavlanmış durumları) hassaslaştırılmış güneş gözesinin farklı elektron rekombinasyon süreçlerini araştırmak için açık devre voltaj bozunumu (OCVD) analizi uygulanmıştır.



Şekil 38. CIS ve CIS/SLG ince filmlerinin açık devre voltaj bozunumu (OCVD) grafikleri

Açık devre gerilim bozunma (OCVD) ölçümleri için, hücreler sabit bir gerilimle (V_{oc}) aydınlatıldı, daha sonra aydınlatma kapatılmıştır (Zhang *et al.* 2011). Ölçümün başlangıcında, gözeler 100 mW/cm^2 şiddetinde bir beyaz LED ile sabit bir gerilimle aydınlatılmış, ardından ışık kapatılmış ve açık devre voltaj bozunum bilgisi kaydedilmiştir. Şekil 38'den, her iki gözenin geçici V_{oc} değerlerinin açık devre voltajlarında aydınlatma ile dengeli bir şekilde başladığı ve karanlıkta neredeyse 0 V'e kadar bozunmaya devam ettiği gözlemlenebilir. Oysa bu iki gözenin bozunma süresi belirgin olarak farklıdır. Görünüşe göre, 480 s/SLG gözesi CIS gözesinden daha uzun bozunma süresine sahiptir. Ayrıca, V_{oc} bozunma oranı, elektron ömrünün doğrudan bir yansımasıdır. Çünkü fazla elektron, aydınlatmanın kesilmesi durumunda elektrolit içindeki tuzak durumları ve oksidatif türleri ile rekombinasyona uğramaktadır.

Elektrot/elektrolit arayüzünde rekombinasyonu azaltmak için tüm aygıtlar ECD yöntemi ile oluşturulduğundan, daha yavaş elektron sızıntısının, muhtemelen, TiO_2/CIS arayüzündeki tuzaklanma durumlarının azalmasından kaynaklanabileceğini çıkarabiliriz (Zhang *et al.* 2011). Bu veriler, 480 s/SLG ince filmlerinin homojen yapısının, elde edilen güneş gözelerinin fotovoltaiik performansını, CIS ince film tabanlı BDGG'lere kıyasla daha iyi olduğunu göstermektedir.



TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada elde edilen CIS ince filmi çözelti hazırlanarak elektrokimyasal yöntemle oluşturulmuştur. Oluşturulan filmlerin tanecik boyutunu iyileştirmek için tavlama işlemi uygulanmıştır. Yapılan analizler ile en iyi numune seçilmiştir.

Bu numunenin BDGG karakterizasyonu ve verimliliği ölçülmüştür. Daha sonra oluşturulan güneş gözesini iyileştirmek için de altlık ile numune arasına grafen malzemesi ilave edilmesine karar verilmiştir. Bu grafen malzemesi CVD yöntemi ile elde edilmiştir.

Bu işlemlerin sonucunda grafen malzemesinin göze verimliliğini önemli ölçüde iyileştirdiği gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada ki sonuçlar maddeler halinde özetlenmiştir.

1. Tek tabakalı grafen film (SLG) kimyasal buhar biriktirme (CVD) işlemi ile Cu üzerinde büyütülmüştür. Biriktirilen SLG filmler, fotorezist malzemesi kullanılarak, temizlenmiş FTO alttaşların yüzeyine başarılı bir şekilde aktarılmıştır. Büyütülen SLG filmler, Raman ve TEM ile karakterize edilmiştir. Bunlar Raman, seçili alanda elektron kırınımı (SAED) ve geçirimli elektron mikroskopileri (TEM) analizleridir. Elde edilen sonuçlar, SLG filminin istenildiği gibi tek tabakalı olduğu, geniş parçalardan oluştuğunu ve kusur yoğunluğunun düşük olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, aktarım işleminin temiz olmasından dolayı SLG filminde kusurlar oluşturmadığını göstermiştir.
2. CIS ince filmleri, direkt olarak FTO alttaş üzerine elektrodpozisyon yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Ayrıca optimum film kalınlıklarının belirlenmesi için biriktirme süreleri kontrol edilerek farklı kalınlıklarda ince filmler sentezlenmiştir. 60 s ile 600 s zaman aralıkları dağılımına sahip CIS ince filmleri elektrokimyasal büyütme yöntemi ile oluşturulmuştur. Elde edilen ince filmlerin, XRD, Raman, XPS, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), Fourier dönüşüm kızılötesi (FTIR), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM), ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) spektroskopileri analizleri yapılmıştır. XRD, FTIR, XPS ve Raman sonuçlarından CIS ince filmlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği belirlenmiştir. AFM, SEM ve Uv-Vis analiz sonuçlarına göre optimum sürenin 480 s olduğu ortaya konmuştur. Bununla birlikte, farklı sürelerle elde edilen farklı kalınlıktaki ince filmler, boya duyarlı güneş gözelerinde (BDGG) karşıt elektrot olarak

kullanılarak önerilen film kalınlıklarının optimum olduğu ispat edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada CIS ince filmlerin karşıt elektrot olarak güneş gözesinde kullanılması bundan sonra yapılacak çalışmalar için öncü olacaktır.

3. CIS ince filmleri elektrokimyasal büyütme yöntemi ile 60 s, 120 s, 240 s, 360 s, 480 s ve 600 s olarak farklı kalınlıklarda olacak şekilde düzgün ve homojen ince filmler elde edilmiştir. Bu ince filmler boya ile duyarlılaştırılmış güneş gözesi uygulamalarında karşıt elektrot olarak kullanılmış ve verimlilikleri incelenerek optimize edilmiştir.
4. Optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen güneş hücrelerinde en yüksek verim % 4,44 ile 480 s süre ile büyütülen güneş gözesinde tespit edilmiştir.
5. Bu güneş gözesinin verimliliği geleneksel Pt (% 5,41) güneş hücresi ile nispeten kıyaslanabilir bir seviyede olduğundan iyi sonuç verdiği ortaya konulmuştur.
6. Elde edilen bu sonuçlar CIS ince filmlerin fotovoltaiik uygulamalarda Pt'nin yerine alternatif bir malzeme olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Ayrıca; bu çalışma ile çözelti esaslı, toksik olmayan ve Pt karşıt elektroda oranla ucuz CIS ince filmler kolaylıkla güneş hücrelerinde üretilebileceği de ispatlanmıştır.
7. Literatürdeki çalışmalarda genellikle CuInS_2 karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Bu tez çalışmasında CuInS_2 'e oranla daha sağlıklı olan ve Pt karşıt elektroda alternatif olarak CuInSe_2 (CIS) karşıt elektrotların daha elverişli olduğu gösterilmiştir.
8. Literatürde sıklıkla üretilen ve yaygın olarak kullanılan I-III-VI₂ kalkopirit ailesi denilen ince filmlerinde S atomunu yerine Se ve Te atomlarının da kullanılarak daha iyi özelliklere sahip yeni ince filmlerin üretilebileceği gösterilmiştir.
9. Elde edilen sonuçlara göre yapıdaki I ve III grubundaki elementler yerine yine o gruptaki diğer elementlerin kullanılıp yeni alternatif numunelerin üretilebileceği ve bu numunelerin farklı uygulamalarda kullanılabileceği öngörülmektedir.
10. Tek tabaka grafen malzemesinin kullanılması ile verimlilik %30 civarında artırılarak % 5,83 düzeyine ulaştırılmıştır. Elektriksel iletkenliğin, elektrokatalitik aktivitenin ve arayüzey durumlarının iyileştirilmesinden dolayı elektron transfer kinetikleri iyileştirilmiş ve bunun sonucunda CIS ince film karşıt elektrotlu gözeler göre SLG/CIS BDGG'lerin dönüşüm verimlilikleri artmıştır. Böylelikle tek tabaka grafen malzemesinin fotovoltaiik uygulamalarda verimi arttırmak için kullanılabileceği ispatlanmıştır. Bu sebeple, üretilen SLG/CIS gözelerin pahalı ve sınırlı stoğa sahip olan Pt yerine hem dayanıklılık ve maliyet hem de performans açısından BDGG'lerde kullanılabileceği şeklinde özetlenebilir. Ayrıca, yapılan

analizler ışığında dayanıklı mekanik özelliklere, iyi iletkenliğe, elektrokatalitik aktiviteye ve geniş yüzey alanına sahip fonksiyonel SLG/CIS kompozitlerin sadece BDGG'lerinde değil membran, süperkapasitör, ince film güneş gözesi, yakıt pilleri, radar soğurum uygulamaları ve benzeri sistemlerde kullanılabileceği öngörülmektedir.

- 11.** Bu verilerden yola çıkarak grafen malzemesinin sadece fotovoltaiik uygulamalarda değil diğer uygulamalarda da geliştirici olarak kullanılabileceği öngörülmektedir.



REFERANSLAR

- Agarkar, S.A., 2014. Dye sensitized solar cell: Optimizing materials, methods and optoelectronic effects, *AcSIR*.
- Aragon, C., Aguilera, J.A. and Penalba, F., 1999. Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure using an infrared Nd: YAG laser. *Applied spectroscopy*, 53 (10), 1259-1267.
- Arango, A.C., Johnson, L.R., Bliznyuk, V.N., Schlesinger, Z., Carter, S.A. and Hörhold, H.-H., 2000. Efficient titanium oxide/conjugated polymer photovoltaics for solar energy conversion. *Advanced Materials*, 12 (22), 1689-1692.
- Araujo, J., Ortiz, R., Lopez-Rivera, A., Ortega, J.M., Montilla, M. and Alarcon, D., 2007. Electrochemical growth of CuInSe₂ thin film on different substrates from alkaline medium. Characterization of the films. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11 (3), 407-412.
- Babu, S.M., Ennaoui, A. and Lux-Steiner, M.C., 2005. Composition and growth procedure-dependent properties of electrodeposited CuInSe₂ thin films. *Journal of Crystal Growth*, 275 (1-2), E1241-E1246.
- Bachmatiuk, A., Zhao, J., Gorantla, S.M., Martinez, I.G.G., Wiedermann, J., Lee, C., Eckert, J. and Rummeli, M.H., 2015. Low voltage transmission electron microscopy of graphene. *Small*, 11 (5), 515-542.
- Baker, D.R. and Kamat, P.V., 2009. Photosensitization of TiO₂ nanostructures with CdS quantum dots: particulate versus tubular support architectures. *Advanced Functional Materials*, 19 (5), 805-811.
- Banerjee, A., Kundoo, S., Saha, P. and Chattopadhyay, K., 2003. Synthesis and characterization of nano-crystalline fluorine-doped tin oxide thin films by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 28 (1), 105-110.
- Becquerel, A., 1839. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. *Comptes Rendus* 9: 561–567. Originalarbeit zur Einwirkung von Licht auf Elektroden.
- Bekker, J., Alberts, V. and Witcomb, M.J., 2001. Influence of selenization techniques on the reaction kinetics of chalcopyrite thin films. *Thin Solid Films*, 387 (1-2), 40-43.
- Beltran, A., Gracia, L. and Andres, J., 2006. Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (46), 23417-23423.
- Benaicha, M., Benouattas, N., Benazzouz, C. and Ouahab, L., 2009a. Effect of bath temperature and annealing on the formation of CuInSe₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2), 262-266.
- Benaicha, M., Benouattas, N., Benazzouz, C. and Ouahab, L., 2009b. Effect of bath temperature and annealing on the formation of CuInSe₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (2), 262-266.
- Bhattacharya, R.N., 1983. Solution Growth and Electrodeposited CuInSe₂ Thin-Films. *Journal of the Electrochemical Society*, 130 (10), 2040-2042.
- Blanchard, C.R., 1996. Atomic force microscopy. *The chemical educator*, 1 (5), 1-8.
- Bu, L., Wang, W. and Wang, H., 2007. Electrodeposition of n-type Bi₂Te_{3-y}Se_y thermoelectric thin films on stainless steel and gold substrates. *Applied Surface Science*, 253 (6), 3360-3365.
- Bunch, J.S., Verbridge, S.S., Alden, J.S., van der Zande, A.M., Parpia, J.M., Craighead, H.G. and McEuen, P.L., 2008. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano letters*, 8 (8), 2458-2462.

- Buscaino, R., Baiocchi, C., Barolo, C., Medana, C., Grätzel, M., Nazeeruddin, M.K. and Viscardi, G., 2008. A mass spectrometric analysis of sensitizer solution used for dye-sensitized solar cell. *Inorganica Chimica Acta*, 361 (3), 798-805.
- Caballero, R. and Guillen, C., 2005. CuInSe₂ formation by selenization of sequentially evaporated metallic layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 86 (1), 1-10.
- Calandra, P., Calogero, G., Sinopoli, A. and Gucciardi, P.G., 2010. Metal nanoparticles and carbon-based nanostructures as advanced materials for cathode application in dye-sensitized solar cells. *International Journal of Photoenergy*, 2010.
- Calogero, G., Di Marco, G., Caramori, S., Cazzanti, S., Argazzi, R. and Bignozzi, C.A., 2009. Natural dye sensitzers for photoelectrochemical cells. *Energy & Environmental Science*, 2 (11), 1162-1172.
- Chapin, D.M., Fuller, C. and Pearson, G., 1954. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25 (5), 676-677.
- Chassaing, E., Grand, P.-P., Ramdani, O., Vigneron, J., Etcheberry, A. and Lincot, D., 2010. Electrocrystallization mechanism of Cu-In-Se compounds for solar cell applications. *Journal of the Electrochemical Society*, 157 (7), D387-D395.
- Chen, W., Stewart, J., Stanbery, B., Devaney, W. and Mickelsen, R., 1987. Development of thin film polycrystalline CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells, 19th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 1445-1447.
- Chen, X. and Mao, S.S., 2007. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev*, 107 (7), 2891-2959.
- Chiba, Y., Islam, A., Watanabe, Y., Komiya, R., Koide, N. and Han, L., 2006. Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45 (7L), L638.
- Choi, J., Kang, G. and Park, T., 2015. A Competitive Electron Transport Mechanism in Hierarchical Homogeneous Hybrid Structures Composed of TiO₂ Nanoparticles and Nanotubes. *Chemistry of Materials*, 27 (4), 1359-1366.
- Chowles, A.G., Neethling, J.H., Vanniekerk, H., Engelbrecht, J.A.A. and Watters, V.J., 1995. Deposition and Characterization of CuInSe₂. *Renewable Energy*, 6 (5-6), 613-618.
- Coraux, J., Engler, M., Busse, C., Wall, D., Buckanie, N., Zu Heringdorf, F.-J.M., Van Gastel, R., Poelsema, B. and Michely, T., 2009. Growth of graphene on Ir (111). *New Journal of Physics*, 11 (2), 023006.
- Cullity, B.D., 1978. *Answers to Problems: Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company.
- Czochralski, J., 1918. Ein neues verfahren zur messung der kristallisationsgeschwindigkeit der metalle. *Z. phys. Chemie.*, 92, 219-221.
- Daeneke, T., Uemura, Y., Duffy, N.W., Mozer, A.J., Koumura, N., Bach, U. and Spiccia, L., 2012. Aqueous Dye-Sensitized Solar Cell Electrolytes Based on the Ferricyanide-Ferrocyanide Redox Couple. *Advanced Materials*, 24 (9), 1222-1225.
- Dale, P.J., Samantilleke, A.P., Zoppi, G., Forbes, I. and Peter, L.M., 2008. Characterization of CuInSe₂ material and devices: comparison of thermal and electrochemically prepared absorber layers. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 41 (8).
- De Arco, L.G., Zhang, Y., Kumar, A. and Zhou, C., 2009. Synthesis, transfer, and devices of single-and few-layer graphene by chemical vapor deposition. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 8 (2), 135-138.
- De Silva, K., Priyantha, W., Jayanetti, J., Chithrani, B., Siripala, W., Blake, K. and Dharmadasa, I., 2001. Electrodeposition and characterisation of CuInSe₂ for applications in thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 382 (1), 158-163.
- Deb, S.K., 2000. Recent developments in high-efficiency PV cells, World Renewable Energy Congress (WREC) VI, Brighton, UK, pp. 1-9.

- Deokar, G., Avila, J., Razado-Colambo, I., Codron, J.-L., Boyaval, C., Galopin, E., Asensio, M.-C. and Vignaud, D., 2015. Towards high quality CVD graphene growth and transfer. *Carbon*, 89, 82-92.
- DIJKAMP, D., VENKATESAN, T. and WU XD, S.S., 1987. J1sRAwI N., MIN-LEE YH, MCLEAN WL and CROFT M. *Appl. Phys. Lett*, 51, 619.
- Dresselhaus, M., Jorio, A. and Saito, R., 2010. Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by Raman spectroscopy. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 1 (1), 89-108.
- Einstein, A., 1965. Concerning an heuristic point of view toward the emission and transformation of light. *American Journal of Physics*, 33 (5), 367.
- Fang, X., Ma, T., Guan, G., Akiyama, M., Kida, T. and Abe, E., 2004. Effect of the thickness of the Pt film coated on a counter electrode on the performance of a dye-sensitized solar cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 570 (2), 257-263.
- Ferrari, A.C. and Basko, D.M., 2013. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8 (4), 235.
- Ferrari, A.C., Meyer, J., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. and Roth, S., 2006a. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97 (18), 187401.
- Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K.S., Roth, S. and Geim, A.K., 2006b. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97 (18).
- Forbeaux, I., Themlin, J.-M. and Debever, J.-M., 1998. Heteroepitaxial graphite on 6 H- SiC (0001): Interface formation through conduction-band electronic structure. *Physical Review B*, 58 (24), 16396.
- Frank, I.W., 2008. Shaping Graphene: An Alternative Approach.
- Fu, Y.-P., You, R.-W. and Lew, K.K., 2009. CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Absorber Layer Fabricated by Pulse-Reverse Electrodeposition Technique for Thin Films Solar Cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 156 (12), D553-D557.
- Fujishima, A., Zhang, X.T. and Tryk, D.A., 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63 (12), 515-582.
- Gallon, P., Ouchen, F., Artaud, M.C. and Duchemin, S., 1998. Studies of CuInSe₂ thin films grown by multistep MOCVD from In(Se) binary phase. *Ternary and Multinary Compounds*, 152, 365-368.
- Ganchev, M.G. and Kochev, K.D., 1993. Investigation of the Electrodeposition Process in the Cu-in-Se System. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 31 (2), 163-170.
- Gao, J., Achari, M.B. and Kloo, L., 2014. Long-term stability for cobalt-based dye-sensitized solar cells obtained by electrolyte optimization. *Chemical Communications*, 50 (47), 6249-6251.
- Garg, P., Garg, A., Rastogi, A.C. and Garg, J.C., 1991. Growth and Characterization of Electrodeposited CuInSe₂ Thin-Films from Seleno Sulfate-Solution. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 24 (11), 2026-2031.
- Geim, A.K. and Novoselov, K.S., 2007. The rise of graphene. *Nature materials*, 6 (3), 183-191.
- Geng, D., Wu, B., Guo, Y., Huang, L., Xue, Y., Chen, J., Yu, G., Jiang, L., Hu, W. and Liu, Y., 2012. Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 109 (21), 7992-7996.
- Goetzberger, A. and Hebling, C., 2000. Photovoltaic materials, past, present, future. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 62 (1-2), 1-19.
- Goncalves, L.M., Bermudez, V.D., Ribeiro, H.A. and Mendes, A.M., 2008. Dye-sensitized solar cells: A safe bet for the future. *Energy & Environmental Science*, 1 (6), 655-667.
- Goodrich, A., James, T. and Woodhouse, M., 2012. Residential, commercial, and utility-scale photovoltaic (PV) system prices in the United States: current drivers and cost-reduction opportunities. *Contract*, 303 (2012), 275-3000.

- Gratzel, M., 2003. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 4 (2), 145-153.
- Grätzel, M., 2005. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. *Inorganic chemistry*, 44 (20), 6841-6851.
- Green, M.A., 1982. Solar cells: operating principles, technology, and system applications.
- Green, M.A., Emery, K., King, D.L., Igari, S. and Warta, W., 2001. Solar cell efficiency tables (version 18). *Progress in Photovoltaics*, 9 (4), 287-293.
- Guillemoles, J.F., Cowache, P., Lussan, A., Fezzaa, K., Boisivon, F., Vedel, J. and Lincot, D., 1996. One step electrodeposition of CuInSe₂: Improved structural, electronic, and photovoltaic properties by annealing under high selenium pressure. *Journal of Applied Physics*, 79 (9), 7293-7302.
- Gujar, T., Shinde, V., Park, J.-W., Lee, H.K., Jung, K.-D. and Joo, O.-S., 2009. Characterization of electrochemically grown crystalline CuInSe₂ thin films. *Journal of the Electrochemical Society*, 156 (1), E8-E12.
- Guo, Q., Kim, S.J., Kar, M., Shafarman, W.N., Birkmire, R.W., Stach, E.A., Agrawal, R. and Hillhouse, H.W., 2008. Development of CuInSe₂ nanocrystal and nanoring inks for low-cost solar cells. *Nano letters*, 8 (9), 2982-2987.
- Hagfeldt, A. and Gratzel, M., 2000. Molecular photovoltaics. *Accounts of Chemical Research*, 33 (5), 269-277.
- Hahn, H., Frank, G. and Klingler, W., 1953. AD Meyer u. G. Störger: *Z. anorg. allg. Chem*, 271, 153.
- Hamann, T.W., Jensen, R.A., Martinson, A.B., Van Ryswyk, H. and Hupp, J.T., 2008. Advancing beyond current generation dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 1 (1), 66-78.
- Hamrouni, S., AlKhalifah, M.S., Boujmil, M. and Saad, K.B., 2014. Preparation and characterization of CuInSe₂ electrodeposited thin films annealed in vacuum. *Applied Surface Science*, 292, 231-236.
- Hanaor, D.A. and Sorrell, C.C., 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials science*, 46 (4), 855-874.
- Haque, S.A., Palomares, E., Cho, B.M., Green, A.N., Hirata, N., Klug, D.R. and Durrant, J.R., 2005. Charge separation versus recombination in dye-sensitized nanocrystalline solar cells: the minimization of kinetic redundancy. *Journal of the American Chemical Society*, 127 (10), 3456-3462.
- Hara, K., Horiguchi, T., Kinoshita, T., Sayama, K. and Arakawa, H., 2001. Influence of electrolytes on the photovoltaic performance of organic dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 70 (2), 151-161.
- Hara, K., Kurashige, M., Ito, S., Shinpo, A., Suga, S., Sayama, K. and Arakawa, H., 2003. Novel polyene dyes for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications* (2), 252-253.
- Hasan, S.F., Quadir, L., Begum, K.S., Subhan, M. and Mannan, K.M., 1999. Analysis of the optical absorption characteristics of CuInSe₂ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 58 (4), 349-360.
- Hass, J., Feng, R., Li, T., Li, X., Zong, Z., De Heer, W., First, P., Conrad, E., Jeffrey, C. and Berger, C., 2006. Highly ordered graphene for two dimensional electronics. *Applied Physics Letters*, 89 (14), 143106.
- Hattori, R. and Goto, H., 2007. Carrier leakage blocking effect of high temperature sputtered TiO₂ film on dye-sensitized mesoporous photoelectrode. *Thin Solid Films*, 515 (20), 8045-8049.
- Hauch, A., Kern, R., Ferber, J., Georg, A. and Luther, J., 1998. Characterization of the Electrolyte-Solid Interfaces of Dye-sensitized Solar Cells by Means of Impedance Spectroscopy, 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Conversion, Vienna, Austria.

- Havener, R.W., Zhuang, H., Brown, L., Hennig, R.G. and Park, J., 2012. Angle-resolved Raman imaging of interlayer rotations and interactions in twisted bilayer graphene. *Nano letters*, 12 (6), 3162-3167.
- Hegedus, S.S. and Shafarman, W.N., 2004. Thin-film solar cells: device measurements and analysis. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12 (2-3), 155-176.
- Hernandez-Pagan, E.A., Wang, W. and Mallouk, T.E., 2011. Template electrodeposition of single-phase p-and n-type copper indium diselenide (CuInSe₂) nanowire arrays. *ACS nano*, 5 (4), 3237-3241.
- Heyrovska, R., 2008. Atomic structures of graphene, benzene and methane with bond lengths as sums of the single, double and resonance bond radii of carbon. arXiv preprint arXiv:0804.4086.
- Huang, H.-C. and Lin, C.-S., 2013. Electrodeposition of Compact Copper Indium Diselenide in a Stable Chloride Bath. *Journal of the Electrochemical Society*, 160 (2), H113-H120.
- Hwang, S., Lee, J.H., Park, C., Lee, H., Kim, C., Park, C., Lee, M.-H., Lee, W., Park, J. and Kim, K., 2007. A highly efficient organic sensitizer for dye-sensitized solar cells. *Chemical Communications* (46), 4887-4889.
- Ikegami, M., Miyoshi, K., Miyasaka, T., Teshima, K., Wei, T., Wan, C. and Wang, Y., 2007. Platinum/titanium bilayer deposited on polymer film as efficient counter electrodes for plastic dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 90 (15), 153122.
- Jasim, K.E., 2012. Natural Dye-Sensitized Solar Cell Based on Nanocrystalline TiO₂. *Sains Malaysiana*, 41 (8), 1011-1016.
- Jelle, B.P. and Breivik, C., 2012. The path to the building integrated photovoltaics of tomorrow. *Energy Procedia*, 20, 78-87.
- Jeyakumar, R., Ramamurthy, S., Jayachandran, M. and Chockalingam, M.J., 1994. Electrochemical preparation and characterization of copper indium diselenide thin films. *Materials research bulletin*, 29 (2), 195-202.
- Jiu, J., Isoda, S., Wang, F. and Adachi, M., 2006. Dye-sensitized solar cells based on a single-crystalline TiO₂ nanorod film. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (5), 2087-2092.
- Joshi, L.P., Poudel, Y., Nakarmi, M.L., Niraula, P.R. and Shrestha, S.P., 2017. Preparation and Characterization of Zinc Oxide Based Photoanode for Dye-sensitized Solar Cell using Delonix Regia Natural Dye Extract. *Journal of Nepal Physical Society*, 4 (1), 1-6.
- Jun, Y., Kim, J. and Kang, M.G., 2007. A study of stainless steel-based dye-sensitized solar cells and modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (9), 779-784.
- Jung, I., Pelton, M., Piner, R., Dikin, D.A., Stankovich, S., Watcharotone, S., Hausner, M. and Ruoff, R.S., 2007. Simple approach for high-contrast optical imaging and characterization of graphene-based sheets. *Nano letters*, 7 (12), 3569-3575.
- Kampmann, A., Abken, A., Leimkuhler, G., Rechid, J., Sittinger, V., Wietler, T. and Reineke-Koch, R., 1999. A cadmium-free CuInSe₂ superstrate solar cell fabricated by electrodeposition using a ITO/In₂Se₃/CuInSe₂/Au structure. *Progress in Photovoltaics*, 7 (2), 129-135.
- Kampmann, A., Sittinger, V., Rechid, J. and Reineke-Koch, R., 2000. Large area electrodeposition of Cu (In, Ga) Se₂. *Thin Solid Films*, 361, 309-313.
- Kang, F., Ao, J., Sun, G., He, Q. and Sun, Y., 2009. Preparation and properties of CuIn_xGa_{1-x}Se₂ thin-film solar cell absorbers from selenization of Ga-rich electrodeposited precursors. *Semiconductor Science and Technology*, 24 (7), 075015.
- Kang, J., Shin, D., Bae, S. and Hong, B.H., 2012. Graphene transfer: key for applications. *Nanoscale*, 4 (18), 5527-5537.
- Kang, S.H., Choi, S.H., Kang, M.S., Kim, J.Y., Kim, H.S., Hyeon, T. and Sung, Y.E., 2008. Nanorod-based dye-sensitized solar cells with improved charge collection efficiency. *Advanced Materials*, 20 (1), 54-58.

- Karami, A., 2010. Synthesis of TiO₂ Nano Powder by the Sol-Gel Method and Its Use as a Photocatalyst. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 7, S154-S160.
- Kartini, I., Menzies, D., Blake, D., da Costa, J.C., Meredith, P., Riches, J.D. and Lu, G.Q., 2004. Hydrothermal seeded synthesis of mesoporous titania for application in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Journal of Materials Chemistry*, 14 (19), 2917-2921.
- Kashyout, A.-H., Ahmed, E.-Z., Meaz, T., Nabil, M. and Amer, M., 2014. (One-step) electrochemical deposition and characterization of CuInSe₂ thin films. *Alexandria Engineering Journal*, 53 (3), 731-736.
- Kato, N., Takeda, Y., Higuchi, K., Takeichi, A., Sudo, E., Tanaka, H., Motohiro, T., Sano, T. and Toyoda, T., 2009. Degradation analysis of dye-sensitized solar cell module after long-term stability test under outdoor working condition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (6), 893-897.
- Kazmerski, L., White, F., Ayyagari, M., Juang, Y. and Patterson, R., 1977. Growth and characterization of thin-film compound semiconductor photovoltaic heterojunctions. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 14 (1), 65-68.
- Kazmerski, L.L., 1997. Photovoltaics: A review of cell and module technologies. *Renewable and sustainable energy reviews*, 1 (1-2), 71-170.
- Kemell, M., Ritala, M. and Leskelä, M., 2001. Effects of post-deposition treatments on the photoactivity of CuInSe₂ thin films deposited by the induced co-deposition mechanism. *Journal of Materials Chemistry*, 11 (2), 668-672.
- Kemell, M., Ritala, M., Saloniemi, H., Leskelä, M., Sajavaara, T. and Rauhala, E., 2000. One-Step Electrodeposition of Cu_{2-x}Se and CuInSe₂ Thin Films by the Induced Co-deposition Mechanism. *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (3), 1080-1087.
- Kim, K.S., Zhao, Y., Jang, H., Lee, S.Y., Kim, J.M., Kim, K.S., Ahn, J.-H., Kim, P., Choi, J.-Y. and Hong, B.H., 2009. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457 (7230), 706-710.
- Kim, S.-S., Nah, Y.-C., Noh, Y.-Y., Jo, J. and Kim, D.-Y., 2006. Electrodeposited Pt for cost-efficient and flexible dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 51 (18), 3814-3819.
- Kumar, A., Jose, R., Fujihara, K., Wang, J. and Ramakrishna, S., 2007. Structural and optical properties of electrospun TiO₂ nanofibers. *Chemistry of Materials*, 19 (26), 6536-6542.
- Law, C., Pathirana, S.C., Li, X., Anderson, A.Y., Barnes, P.R., Listorti, A. and Ghaddar, T.H., 2010. Water-Based Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials*, 22 (40), 4505-4509.
- Lee, H., Lee, W., Kim, J.Y., Ko, M.J., Kim, K., Seo, K., Lee, D.-K. and Kim, H., 2013. Highly dense and crystalline CuInSe₂ thin films prepared by single bath electrochemical deposition. *Electrochimica Acta*, 87, 450-456.
- Lee, W.J., Ramasamy, E., Lee, D.Y. and Song, J.S., 2009. Efficient dye-sensitized solar cells with catalytic multiwall carbon nanotube counter electrodes. *ACS applied materials & interfaces*, 1 (6), 1145-1149.
- Levine, S.P., Li-Shi, Y., Strang, C.R. and Hong-Kui, X., 1989. Advantages and disadvantages in the use of Fourier Transform Infrared (FTIR) and filter infrared (FIR) spectrometers for monitoring airborne gases and vapors of industrial hygiene concern. *Applied Industrial Hygiene*, 4 (7), 180-187.
- Li, F. and Wang, W., 2009. Electrodeposition of Bi_xSb_{2-x}Te_y thermoelectric thin films from nitric acid and hydrochloric acid systems. *Applied Surface Science*, 255 (7), 4225-4231.
- Li, L.B., Ma, Y., Gao, G.X., Wang, W.T., Guo, S.W., You, J. and Xie, J.C., 2016. Fabrication and characterization of copper-indium-diselenide (CuInSe₂, CIS) thin film using one-step electro-deposition process. *Journal of alloys and compounds*, 658, 774-779.
- Li, X., 2004. JECPP/PCED—a computer program for simulation of polycrystalline electron diffraction pattern and phase identification. *Ultramicroscopy*, 99 (4), 257-261.

- Li, X., Cai, W., Colombo, L. and Ruoff, R.S., 2009. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. *Nano letters*, 9 (12), 4268-4272.
- Li, X., Magnuson, C.W., Venugopal, A., Tromp, R.M., Hannon, J.B., Vogel, E.M., Colombo, L. and Ruoff, R.S., 2011. Large-area graphene single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper. *Journal of the American Chemical Society*, 133 (9), 2816-2819.
- Liu, L., Zhao, H., Andino, J.M. and Li, Y., 2012. Photocatalytic CO₂ reduction with H₂O on TiO₂ nanocrystals: Comparison of anatase, rutile, and brookite polymorphs and exploration of surface chemistry. *Acs Catalysis*, 2 (8), 1817-1828.
- Liu, W., Mitzi, D.B., Yuan, M., Kellock, A.J., Chey, S.J. and Gunawan, O., 2009. 12% efficiency CuIn (Se, S) 2 photovoltaic device prepared using a hydrazine solution process. *Chemistry of Materials*, 22 (3), 1010-1014.
- Loferski, J., Shewchun, J., Roessler, B., Beaulieu, R., Piekoszewski, J., Gorska, M. and Chapman, G., 1978. Investigation of thin film cadmium sulfide/mixed copper ternary heterojunction photovoltaic cells, 13th Photovoltaic Specialists Conference, pp. 190-194.
- Luque, A. and Hegedus, S., 2011. Handbook of photovoltaic science and engineering. John Wiley & Sons.
- Maçaira, J., Andrade, L. and Mendes, A., 2013. Review on nanostructured photoelectrodes for next generation dye-sensitized solar cells. *Renewable and sustainable energy reviews*, 27, 334-349.
- Meissner, D., 1999. Photoelectrochemical solar energy conversion. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Meyer, J.C., 2007. A. k. Geim, MI Katsnelson, KS Novoselov, TJ Booth and S. Roth. *Nature*, 446, 60-63.
- Mickelson, R., Chen, W., Deb, S. and Zunger, A., 1987. Ternary and Multinary Compounds, *Proceedings of the Seventh Conference*.
- Mints, P., 2012. Overview of Photovoltaic Production, Markets, and Perspectives. *Advances in Photovoltaics*, 1, 49-84.
- Mulmudi, H.K., Batabyal, S.K., Rao, M., Prabhakar, R.R., Mathews, N., Lam, Y.M. and Mhaisalkar, S.G., 2011. Solution processed transition metal sulfides: application as counter electrodes in dye sensitized solar cells (DSCs). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (43), 19307-19309.
- Nair, R.R., Blake, P., Grigorenko, A.N., Novoselov, K.S., Booth, T.J., Stauber, T., Peres, N.M.R. and Geim, A.K., 2008. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320 (5881), 1308-1308.
- Nazeeruddin, M.K., Baranoff, E. and Gratzel, M., 2011. Dye-sensitized solar cells: A brief overview. *Solar Energy*, 85 (6), 1172-1178.
- Nazeeruddin, M.K., Kay, A., Rodicio, I., Humphrybaker, R., Muller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N. and Gratzel, M., 1993. Conversion of Light to Electricity by Cis-X₂bis(2,2'-Bipyridyl-4,4'-Dicarboxylate)Ruthenium(II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, Cn-, and Scn-) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 115 (14), 6382-6390.
- Niki, S., Makita, Y., Yamada, A., Obara, A., Misawa, S., Igarashi, O., Aoki, K. and Kutsuwada, N., 1994. Sharp Optical-Emission from CuInSe₂ Thin-Films Grown by Molecular-Beam Epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 33 (4a), L500-L502.
- Novoselov, K., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T., Khotkevich, V., Morozov, S. and Geim, A., 2005a. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102 (30), 10451-10453.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I.V., Dubonos, S.V. and Firsov, A.A., 2005b. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438 (7065), 197-200.

- Novoselov, S., 2010. The Nobel Prize in Physics 2010 honours two scientists, who have made the decisive contributions to this development. They are Andre K. Geim and Konstantin S. Novoselov, both at the University of Manchester, UK. They have succeeded in producing, isolating, identifying and characterizing graphene.
- Oda, Y., Matsubayashi, M., Minemoto, T. and Takakura, H., 2009. Crystallization of In-Se/CuInSe 2 thin-film stack by sequential electrodeposition and annealing. *Journal of Crystal Growth*, 311 (3), 738-741.
- Oregan, B. and Gratzel, M., 1991. A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature*, 353 (6346), 737-740.
- Palacios-Padrós, A., Caballero-Briones, F. and Sanz, F., 2010. Enhancement in as-grown CuInSe 2 film microstructure by a three potential pulsed electrodeposition method. *Electrochemistry Communications*, 12 (8), 1025-1029.
- Pamplin, B.R., Kiyosawa, T. and Masumoto, K., 1979. Ternary chalcopyrite compounds. *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 1 (4), 331-387.
- Papageorgiou, N., Maier, W. and Grätzel, M., 1997. An iodine/triiodide reduction electrocatalyst for aqueous and organic media. *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (3), 876-884.
- Pareek, A., Hebalkar, N.Y. and Borse, P.H., 2013. Fabrication of a highly efficient and stable nano-modified photoanode for solar H₂ generation. *RSC Advances*, 3 (43), 19905-19908.
- Park, K., Zhang, Q., Myers, D. and Cao, G., 2013. Charge transport properties in TiO₂ network with different particle sizes for dye sensitized solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, 5 (3), 1044-1052.
- Parthé, E., 1964. *Crystal chemistry of tetrahedral structures*. CRC Press.
- Paunovic, M. and Schlesinger, M., 2006. *Fundamentals of electrochemical deposition*, 45. John Wiley & sons.
- Pern, F.J., Noufi, R., Mason, A. and Franz, A., 1991. Characterizations of Electrodeposited CuInSe₂ Thin-Films - Structure, Deposition and Formation Mechanisms. *Thin Solid Films*, 202 (2), 299-314.
- Phillips, J., Birkmire, R., McCandless, B., Meyers, P. and Shafarman, W., 1996. Polycrystalline heterojunction solar cells: a device perspective. *physica status solidi (b)*, 194 (1), 31-39.
- Pletcher, D. and Walsh, F.C., 2012. *Industrial electrochemistry*. Springer Science & Business Media.
- Pottier, D. and Maurin, G., 1989. Preparation of Polycrystalline Thin-Films of CuInSe₂ by Electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry*, 19 (3), 361-367.
- Pourbaix, M., 1974. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*.
- Prasai, D., Bolotin, K., Tuberquia, J., Harl, R. and Jennings, K., 2011. Graphene: Atomically thin protective coating, APS Meeting Abstracts.
- Ramasamy, E. and Lee, J., 2010. Ferrocene-derivatized ordered mesoporous carbon as high performance counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Carbon*, 48 (13), 3715-3720.
- Rao, C.e.N.e.R., Sood, A.e.K., Subrahmanyam, K.e.S. and Govindaraj, A., 2009. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition*, 48 (42), 7752-7777.
- Rålander, M., Bergqvist, L. and Delin, A., 2013. Density functional theory study of the electronic structure of fluorite Cu₂Se. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25 (12), 125503.
- Rau, U., Schmidt, M., Jasenek, A., Hanna, G. and Schock, H.W., 2001. Electrical characterization of Cu(In,Ga)Se-2 thin-film solar cells and the role of defects for the device performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67 (1-4), 137-143.

- Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M.S. and Kong, J., 2008. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano letters*, 9 (1), 30-35.
- Ren, T., Yu, R., Zhong, M., Shi, J. and Li, C., 2011. Microstructure evolution of CuInSe₂ thin films prepared by single-bath electrodeposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2), 510-520.
- Repins, I., Contreras, M.A., Egaas, B., DeHart, C., Scharf, J., Perkins, C.L., To, B. and Noufi, R., 2008. 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor. *Progress in Photovoltaics*, 16 (3), 235-239.
- Ribeaucourt, L., Savidand, G., Lincot, D. and Chassaing, E., 2011. Electrochemical study of one-step electrodeposition of copper–indium–gallium alloys in acidic conditions as precursor layers for Cu (In, Ga) Se₂ thin film solar cells. *Electrochimica Acta*, 56 (19), 6628-6637.
- Robertson, N., 2006. Optimizing Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (15), 2338-2345.
- Roh, S.-J., Mane, R.S., Min, S.-K., Lee, W.-J., Lokhande, C. and Han, S.-H., 2006. Achievement of 4.51% conversion efficiency using ZnO recombination barrier layer in TiO₂ based dye-sensitized solar cells. *Applied Physics Letters*, 89 (25), 253512.
- Rohom, A.B., Londhe, P.U. and Chaure, N., 2015. The effect of pH and selenization on the properties of CuInSe₂ thin films prepared by electrodeposition technique for device applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19 (1), 201-210.
- Rollings, E., Gweon, G.-H., Zhou, S., Mun, B., McChesney, J., Hussain, B., Fedorov, A., First, P., De Heer, W. and Lanzara, A., 2006. Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (9), 2172-2177.
- Roy-Mayhew, J.D., Bozym, D.J., Punckt, C. and Aksay, I.A., 2010. Functionalized graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells. *ACS nano*, 4 (10), 6203-6211.
- Roy, M., Damaskinos, S. and Phillips, J., 1988. The diode current mechanism in CuInSe/sub 2/(CdZn) S heterojunctions, Photovoltaic Specialists Conference, 1988., Conference Record of the Twentieth IEEE. IEEE, pp. 1618-1623.
- Rummeli, M.H., Bachmatiuk, A., Scott, A., Bornert, F., Warner, J.H., Hoffman, V., Lin, J.-H., Cuniberti, G. and Buchner, B., 2010. Direct low-temperature nanographene CVD synthesis over a dielectric insulator. *ACS nano*, 4 (7), 4206-4210.
- Sakata, H. and Ogawa, H., 2000. Optical and electrical properties of flash-evaporated amorphous CuInSe₂ films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 63 (3), 259-265.
- Scanlon, D.O., Dunnill, C.W., Buckeridge, J., Shevlin, S.A., Logsdail, A.J., Woodley, S.M., Catlow, C.R.A., Powell, M.J., Palgrave, R.G. and Parkin, I.P., 2013. Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nature materials*, 12 (9), 798-801.
- Sch, C., 2007. Bandstructure of Graphene and Carbon Nanotubes: An Exercise in Condensed Matter Physics.
- Scherrer, P., 1918. Estimation of the size and internal structure of colloidal particles by means of röntgen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 2, 96-100.
- Sebastian, P.J., Calixto, M.E., Bhattacharya, R.N. and Noufi, R., 1998. A 10% Cu(In,Ga)Se-2 based photovoltaic structure formed by electrodeposition and subsequent thermal processing. *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (10), 3613-3615.
- Shah, A., Torres, P., Tscharnner, R., Wyrsh, N. and Keppner, H., 1999. Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells. *Science*, 285 (5428), 692-698.
- Sharma, R., Sharma, K. and Garg, J., 1991. Optical properties of Cu_{3-x}InSe₂ (0.8 < x <= 2.3) films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 24 (11), 2084.
- Shay, J., Tell, B., Kasper, H. and Schiavone, L., 1973. Electronic Structure of AgIn Se₂ and CuIn Se₂. *Physical Review B*, 7 (10), 4485.

- Shi, D., Pootrakulchote, N., Li, R., Guo, J., Wang, Y., Zakeeruddin, S.M., Grätzel, M. and Wang, P., 2008. New efficiency records for stable dye-sensitized solar cells with low-volatility and ionic liquid electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (44), 17046-17050.
- Smith, S.J., Stevens, R., Liu, S.F., Li, G.S., Navrotsky, A., Boerio-Goates, J. and Woodfield, B.F., 2009. Heat capacities and thermodynamic functions of TiO₂ anatase and rutile: Analysis of phase stability. *American Mineralogist*, 94 (2-3), 236-243.
- Smith, W., 1992. Effect of light on selenium during the passage of an electric current. *SPIE MILESTONE SERIES MS*, 56, 3-3.
- Sonmezoglu, S., Cankaya, G. and Serin, N., 2012. Influence of annealing temperature on structural, morphological and optical properties of nanostructured TiO₂ thin films. *Materials Technology*, 27 (3), 251-256.
- Spanggaard, H. and Krebs, F.C., 2004. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83 (2), 125-146.
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S.T. and Ruoff, R.S., 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45 (7), 1558-1565.
- Sudo, Y., Endo, S. and Irie, T., 1993. Preparation and Characterization of Electrodeposited CuInSe₂ Thin-Films. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 32 (4), 1562-1567.
- Sutter, P., Sadowski, J.T. and Sutter, E., 2009. Graphene on Pt (111): Growth and substrate interaction. *Physical Review B*, 80 (24), 245411.
- Sze, S., 1985. *Selected Solutions for Semiconductors Devices: Physics and Technology*. John Wiley and sons.
- Takamoto, T., Ikeda, E., Kurita, H. and Ohmori, M., 1997. Over 30% efficient InGaP/GaAs tandem solar cells. *Applied Physics Letters*, 70 (3), 381-383.
- Tan, M.L.P., 2011. *Device and circuit-level models for carbon nanotube and graphene nanoribbon transistors*, University of Cambridge.
- Tarrant, D. and Ermer, J., 1993. I-III-VI₂/sub 2/multinary solar cells based on CuInSe₂/sub 2, Photovoltaic Specialists Conference, 1993., Conference Record of the Twenty Third IEEE. IEEE, pp. 372-378.
- Thomas, S., Deepak, T., Anjusree, G., Arun, T., Nair, S.V. and Nair, A.S., 2014. A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (13), 4474-4490.
- Thouin, L., Massaccesi, S., Sanchez, S. and Vedel, J., 1994. Formation of copper indium diselenide by electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 374 (1-2), 81-88.
- Toby, B.H., 2005. CPMR—a powder diffraction toolkit. *Journal of applied crystallography*, 38 (6), 1040-1041.
- Tzvetkova, E., Stratieva, N., Ganchev, M., Tomov, I., Ivanova, K. and Kochev, K., 1997. Preparation and structure of annealed CuInSe₂ electrodeposited films. *Thin Solid Films*, 311 (1), 101-106.
- Ugarte, R., Schrebler, R., Cordova, R., Dalchiele, E.A. and Gomez, H., 1999. Electrodeposition of CuInSe₂ thin films in a glycine acid medium. *Thin Solid Films*, 340 (1-2), 117-124.
- Valdes, M., Vazquez, M. and Goossens, A., 2008. Electrodeposition of CuInSe₂ and In₂Se₃ on flat and nanoporous TiO₂ substrates. *Electrochimica Acta*, 54 (2), 524-529.
- Varykhalov, A. and Rader, O., 2009. Graphene grown on Co (0001) films and islands: Electronic structure and its precise magnetization dependence. *Physical Review B*, 80 (3), 035437.
- Venkatasubramanian, R., Colpitts, T., Watko, E., Lamvik, M. and El-Masry, N., 1997. MOCVD of Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ and their superlattice structures for thin-film thermoelectric applications. *Journal of Crystal Growth*, 170 (1-4), 817-821.

- Wagner, S., Shay, J., Migliorato, P. and Kasper, H., 1974. CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors. *Applied Physics Letters*, 25 (8), 434-435.
- Walter, T., Menner, R., Köble, C. and Schock, H., 1994. Characterization and junction performance of highly efficient ZnO/CdS/CuInS₂ thin film solar cells, *Proc. 12th EC Photovoltaic Solar Energy Conference*, pp. 1755.
- Walter, T., Velthaus, K. and Schock, H., 1992. Solar cells based on CuIn (Se, S) ₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 26 (4), 357-368.
- Wang, J. and Lin, Z., 2008. Freestanding TiO₂ nanotube arrays with ultrahigh aspect ratio via electrochemical anodization. *Chemistry of Materials*, 20 (4), 1257-1261.
- Wang, S., Pei, Y., Wang, X., Wang, H., Meng, Q., Tian, H., Zheng, X., Zheng, W. and Liu, Y., 2010. Synthesis of graphene on a polycrystalline Co film by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapour deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43 (45), 455402.
- Warner, J.H., Schaffel, F., Bachmatiuk, A. and Rummeli, M.H., 2013. Graphene: Fundamentals and Emergent Applications. *Graphene: Fundamentals and Emergent Applications*, 1-450.
- Wassei, J.K., Mecklenburg, M., Torres, J.A., Fowler, J.D., Regan, B., Kaner, R.B. and Weiller, B.H., 2012. Chemical vapor deposition of graphene on copper from methane, ethane and propane: Evidence for bilayer selectivity. *Small*, 8 (9), 1415-1422.
- Wei, Z., 2011. Fabricataion of Dye Sensitized Solar Cells With Enhanced Energy Conversion Efficiency.
- Wellings, J.S., Samantilleke, A.P., Heavens, S.N., Warren, P. and Dharmadasa, I.M., 2009. Electrodeposition of CuInSe₂ from ethylene glycol at 150 degrees C. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (9), 1518-1523.
- Wolfbauer, G., Bond, A.M., Eklund, J.C. and MacFarlane, D.R., 2001. A channel flow cell system specifically designed to test the efficiency of redox shuttles in dye sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 70 (1), 85-101.
- Wongcharee, K., Meeyoo, V. and Chavadej, S., 2007. Dye-sensitized solar cell using natural dyes extracted from rosella and blue pea flowers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91 (7), 566-571.
- Wooh, S., Kim, T.Y., Song, D., Lee, Y.G., Lee, T.K., Bergmann, V.W., Weber, S.A.L., Bisquert, J., Kang, Y.S. and Char, K., 2015. Surface Modification of TiO₂ Photoanodes with Fluorinated Self-Assembled Mono layers for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS applied materials & interfaces*, 7 (46), 25741-25747.
- Wu, M., Lin, X., Wang, T., Qiu, J. and Ma, T., 2011. Low-cost dye-sensitized solar cell based on nine kinds of carbon counter electrodes. *Energy & Environmental Science*, 4 (6), 2308-2315.
- Wu, M. and Ma, T., 2012. Platinum-Free Catalysts as Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemSusChem*, 5 (8), 1343-1357.
- Xia, J., Masaki, N., Jiang, K. and Yanagida, S., 2007. Sputtered Nb₂O₅ as a novel blocking layer at conducting glass/TiO₂ interfaces in dye-sensitized ionic liquid solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (22), 8092-8097.
- Yao, Y. and Wong, C.-p., 2012. Monolayer graphene growth using additional etching process in atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Carbon*, 50 (14), 5203-5209.
- Yella, A., Lee, H.-W., Tsao, H.N., Yi, C., Chandiran, A.K., Nazeeruddin, M.K., Diau, E.W.-G., Yeh, C.-Y., Zakeeruddin, S.M. and Grätzel, M., 2011. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. *Science*, 334 (6056), 629-634.
- Yoshida, T., Zhang, J., Komatsu, D., Sawatani, S., Minoura, H., Pauporté, T., Lincot, D., Oekermann, T., Schlettwein, D. and Tada, H., 2009. Electrodeposition of inorganic/organic hybrid thin films. *Advanced Functional Materials*, 19 (1), 17-43.

- Yu, Q., Wang, Y., Yi, Z., Zu, N., Zhang, J., Zhang, M. and Wang, P., 2010. High-efficiency dye-sensitized solar cells: the influence of lithium ions on exciton dissociation, charge recombination, and surface states. *ACS nano*, 4 (10), 6032-6038.
- Yu, Z., Vlachopoulos, N., Gorlov, M. and Kloo, L., 2011. Liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Dalton Transactions*, 40 (40), 10289-10303.
- Zank, J., Mehlin, M. and Fritz, H., 1996. Electrochemical codeposition of indium and gallium for chalcopyrite solar cells. *Thin Solid Films*, 286 (1), 259-263.
- Zdanwicz, T., Rodziewicz, T. and Zabkowska-Waclawek, M., 2005. Theoretical analysis of the optimum energy band gap of semiconductors for fabrication of solar cells for applications in higher latitudes locations. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 87 (1-4), 757-769.
- Zhang, Q., Guo, X., Huang, X., Huang, S., Li, D., Luo, Y., Shen, Q., Toyoda, T. and Meng, Q., 2011. Highly efficient CdS/CdSe-sensitized solar cells controlled by the structural properties of compact porous TiO₂ photoelectrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (10), 4659-4667.
- Zhou, Z., Yuan, S., Fan, J., Hou, Z., Zhou, W., Du, Z. and Wu, S., 2012. CuInS₂ quantum dot-sensitized TiO₂ nanorod array photoelectrodes: synthesis and performance optimization. *Nanoscale research letters*, 7 (1), 652.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Adem AKDAĞ
Doğum tarihi:	10.08.1986
Doğum Yeri:	Karayazı
Uyruğu:	T.C.
Adres:	Topçular Mah. 113. Sokak No:2 İç Kapı No:6 Merkez/IĞDIR
Tel:	0505 951 3424
E-mail:	aakdag09@gmail.com
Eğitim	
Lise:	Nazilli Lisesi (2004)
Lisans:	Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü (2009)
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilimdalı Katıhal Fiziği Bilim Dalı (2013)
Doktora:	Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilimdalı Nanomalzeme Bilim Dalı (2020)
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	61,25
Almanca:	
Rusça:	
Diğer	
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	